

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа новых производственных технологий

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы				
Структура и свойства керамоматричных композитов на основе оксида алюминия с углеродными нанотрубками, полученных электроимпульсным плазменным спеканием				

УДК 666.3:546.62:620.18:621.762.5

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Б	Данченко В.А.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения материаловедения	Хасанов О.Л.	д.т.н. профессор		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально-гуманитарных наук	Петухов О.Н.	к.э.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения контроля и диагностики	Раденков Т.А.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Хасанов О.Л.	д.т.н., профессор		

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

Код результата	Результат обучения
P1	Осуществлять сбор, анализ и обобщение научно-технической информации в области материаловедения и технологии материалов с использованием современных информационно-коммуникационных технологий, глобальных информационных ресурсов
P2	Работать с патентным законодательством и авторским правом при подготовке документов к патентованию и оформлению ноу-хау
P3	Выполнять маркетинговые исследования и анализировать технологический процесс как объекта управления, разрабатывать технико-экономическое обоснование инновационных решений в профессиональной деятельности
P4	Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
P5	Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов, быть готовым к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов, позволяющих получать и диагностировать материалы и изделия различного назначения.
P6	Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов
P7	Внедрять системы управления качеством продукции в области материаловедения, эксплуатировать оборудование, позволяющее диагностировать материалы и изделия из них, в том числе наноматериалы
P8	Действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения, выбирать наиболее рациональные способы защиты и порядка в действиях малого коллектива в чрезвычайных ситуациях
P9	Общаться в устной и письменной формах на государственном языке РФ и иностранном языке для решения задач профессиональной деятельности, подготавливать и представлять презентации планов и результатов собственной и командной деятельности, формировать и отстаивать собственные суждения и научные позиции
P10	Самостоятельно осваивать новые методы исследования, изменять научный, научно-педагогический и производственный профиль своей профессиональной деятельности
P11	Применять принципы рационального использования природных ресурсов, основные положения и методы социальные, гуманитарные и экономические подходы при решении профессиональных задач с учетом последствий для общества, экономики и экологии.
P12	Использовать основные категории и понятия общего и производственного менеджмента в профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа новых производственных технологий

Отделение материаловедения

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ Хасанов О.Л.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6Б	Данченко Владимир Александрович

Тема работы:

Структура и свойства керамоматричных композитов на основе оксида алюминия с углеродными нанотрубками, полученных электроимпульсным плазменным спеканием	
Утверждена приказом директора ИШ НПТ	Приказ № <u>3075</u> от <u>28.04.2018</u>

Срок сдачи студентом выполненной работы:	08.06.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Исследование керамических образцов на основе оксида алюминия с добавлением углеродных нанотрубок, полученных методом SPS.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<ol style="list-style-type: none">1. Выявить оптимальный режим для получения композита с высокой плотностью2. Характеризация порошковых смесей Al_2O_3+МУНТ(ОУНТ).3. Исследование полученных образцов.4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.5. Социальная ответственность.

Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>		
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>		
Раздел	Консультант	
Финансовый менеджмент	Петухов О.Н., доцент отделения социально-гуманитарных наук, к.э.н., доцент ТПУ	
Социальная ответственность	Раденков Т.А., ассистент отделения контроля и диагностики, ТПУ	
Иностранный язык	Парнюгин А.С., доцент ОИЯ ШБИП ТПУ	
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:		
1. Обзор литературы; 2. Расчет и аналитика; 3. Результаты проведенного исследования; 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; 5. Социальная ответственность.		

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения материаловедения	Хасанов О.Л.	д.т.н профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Б	Данченко В.А.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит 97 с., включает в себя 17 рис., 22 табл., 67 источников.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, керамика, оксид алюминия, углеродные нанотрубки, микроструктура, микротвердость, трещиностойкость.

Объектом исследования являются керамические модельные образцы из оксида алюминия с добавлением многостенных (одностенных) углеродных нанотрубок, полученные методом спарк-плазменного спекания из порошковых смесей производства Applied Carbon Nano Technology, (Корея) и оксид алюминия производства ОАО «НЭВЗ-Союз», (г. Новосибирск) и одностенные углеродные нанотрубки в количестве 3 об.% (OCSiAl, г. Новосибирск).

Целью работы является использование технологии спарк-плазменного спекания для получения керамоматричных композитов, армированных углеродными нанотрубками, а также исследование влияния условий спекания и типа УНТ на микроструктуру и свойства полученного материала.

В процессе исследования проводилась характеристика порошковых смесей, изучение прочностных характеристик полученной керамики.

В результате исследования было изучено влияние углеродных нанотрубок и параметров процесса спекания в плазме искрового разряда: максимальной температуры и давления прессования на физико-механические свойства спеченных керамических образцов

Область применения керамики: оксид алюминия (Al_2O_3) наряду с другими керамиками, такими как диоксид циркония, нитрид кремния, карбид вольфрама и т.д., используется не только в качестве биомедицинского материала, но и для высокотемпературных применений в аэрокосмической и автомобильной промышленности.

Данное научное исследование является перспективным и целесообразным с точки зрения ресурсоэффективности, также является экономически обоснованным и будет востребовано на рынке.

Оглавление

Введение.....	10
1. Обзор литературы	12
1.1 Характеристика керамических материалов	12
1.2 Оксид алюминия.....	14
1.2.1 Основные свойства оксида алюминия	14
1.2.2 Керамические композиты на основе матрицы оксида алюминия.	15
1.3 Углеродные нанотрубки	18
1.3.1 Структура и свойства углеродных нанотрубок.....	18
1.4 Керамический композит Al_2O_3 -УНТ	21
2. Методика экспериментов.....	25
2.1 Определение распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции.....	25
2.2 Подготовка графитовой пресс-формы к эксперименту.....	26
2.3 Подготовка порошковой навески.....	27
2.4 Спарк-плазменное спекание керамических образцов	27
2.5 Определение плотности спеченных образцов	29
2.6 Определение микротвердости.....	29
2.7 Определение трещиностойкости	32
2.8 Рентгенофазовый анализ.....	32
2.9 Изучение микроструктуры образцов.....	33
3. Результаты проведенного исследования	34
3.1 Характеризация порошковых смесей Al_2O_3 +МУНТ(ОУНТ).....	34
3.2 Плотность образцов.....	41
3.3 Микротвердость.....	44
3.4 Трещиностойкость.....	46
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	50
4.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	50
4.2 Планирование научно-исследовательских работ.....	51
4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования	51
4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ	53

4.2.3	Разработка графика проведения научного исследования	53
4.3	Бюджет научно-технического исследования (НИР)	57
4.3.1	Расчет материальных затрат.....	57
4.3.2	Основная заработная плата исполнителей темы.....	58
4.3.3	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) ...	60
4.3.4	Накладные расходы.....	61
4.3.5	Формирование бюджета затрат проекта	61
4.4	Определение ресурсной и финансовой эффективности исследования	62
5.	Социальная ответственность	67
5.1	Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению	67
5.1.1	Микроклимат	67
5.1.2	Вредные вещества	69
5.1.3	Освещение.....	69
5.1.4	Шум	72
5.2	Анализ опасных факторов производственной среды	73
5.2.1	Пожарная безопасность	73
5.2.2	Механическая опасность	74
5.2.3	Электробезопасность	74
5.3	Экологическая безопасность	76
5.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	76
5.5	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности...	77
	Заключение	78
	Список публикаций.....	79
	Список используемой литературы	80
	Приложение (А).....	88

Список обозначений и сокращений

СПС (SPS) – спарк-плазменное спекание.

РФА – рентгенофазовый анализ.

АСМ – атомно-силовая микроскопия.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

Введение

Актуальность темы исследования

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в качестве армирующего компонента в полимерах, металлах и керамике для улучшения их механических и функциональных свойств [1]. УНТ считаются идеальным кандидатом для армирования материалов благодаря небольшому размеру, низкой плотности, высокому соотношению сторон и выдающимся механическим, электрическим и магнитным свойствам. Потребность в композиционных материалах с высокими эксплуатационными характеристиками и улучшенными функциональными свойствами, всегда возрастает. Оксид алюминия (Al_2O_3) наряду с другими керамиками, такими как диоксид циркония, нитрид кремния, карбид вольфрама и т.д., используется не только в качестве биомедицинского материала, но и для высокотемпературных применений в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Это связано с его высокой твердостью, хорошей износостойкостью, теплоизоляционными свойствами и отличной химической инертностью. Но главная проблема, связанная с оксидом алюминия, это низкая вязкость разрушения, которая иногда препятствует его применению в качестве конструкционного материала [2]. Сочетание алюмооксидной матрицы с УНТ способно значительно увеличивать прочностные характеристики керамоматричного композита. Углеродные нанотрубки располагаются по границам зерен оксида алюминия, вследствие чего замедляется рост зерен во время спекания, что приводит к улучшению вязкости разрушения, модуля Юнга и модуля сдвига.

Объектом исследования является керамические модельные образцы, полученные методом спарк-плазменного спекания (СПС) композиционного порошка, состоящего из α -оксида алюминия и многостенных углеродных нанотрубок в количестве 3 об.% (Applied Carbon Nano Technology, Корея). А также образцы, полученные из порошка оксида алюминия с добавкой 6%

нанопорошка того же состава, модифицированного 3 об.% одностенными углеродными нанотрубками TUBALL (OCSiAl, Россия).

Целью данной работы является использование технологии спарк-плазменного спекания для получения керамоматричных композитов, армированных углеродными нанотрубками, а также исследование влияния условий спекания и типа УНТ на микроструктуру и свойства полученного материала.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. исследовать исходное сырье (СЭМ, лазерная дифракция, РФА);
2. приготовить порошковые смеси на основе Al_2O_3 с 3 об.% одностенных углеродных нанотрубок;
3. синтезировать композиты спарк-плазменным спеканием (SPS);
4. исследовать микроструктуру композиционных материалов;
5. определить физико-механические свойства спеченных композитов;

1. Обзор литературы

1.1 Характеристика керамических материалов

Керамические материалы – это порошковые материалы твердых тугоплавких соединений (оксидов, карбидов, нитридов, боридов и др.), полученные при высокотемпературном спекании. Объем производства керамических материалов возрастает с каждым годом. Высокие качественные показатели керамических изделий, широкая распространенность сырья и невысокая стоимость производства способствуют применению керамики во многих областях [3]. Самые известные из них это:

- Строительная керамика (полнотелые и пустотелые кирпичи, облицовочные плиты, блоки, ковровая керамика);
- Изделия для внутренней облицовки (глазурованные плитки, плитка для пола);
- Изделия для перекрытий (балки, панели, пустотелые керамические камни);
- Кровельные изделия (черепица);
- Санитарно-технические изделия (ванны, умывальники);
- Дорожные изделия (дорожный кирпич, клинкер);
- Изделия для подземных коммуникаций (дренажные трубы);
- Огнеупорные изделия (футеровка печей);
- Теплоизоляционные материалы (керамзит, аглопорит);
- Химически стойкая керамика (кирпич кислотоупорный);
- Бронекерамика (бронепанели, бронепластины);
- Изделия медицинского назначения (медицинские приборы, протезы);
- Режущие инструменты (фрезы, токарные резцы, расточные головки);
- Конструкционная керамика (детали двигателей внутреннего сгорания, газотурбинных двигателей).

Свойства керамических изделий определяется составом исходного сырья, способом его формования и обработки, условиями обжига. Как правило это достаточно прочные материалы, по прочностным характеристикам не уступающие металлам. Для керамических изделий характерна химическая стойкость к агрессивным средам, низкая электропроводность и тепловая устойчивость. При температурах свыше 1000 °С керамика прочнее любых сплавов, а также суперсплавов, ее сопротивление ползучести и жаропрочность выше [4].

Основным недостатком керамических материалов является практически полное отсутствие пластичности, хрупкость и сложность обработки. Керамические материалы с трудом выдерживают работу в условиях механических или термических ударов, а также при циклических условиях нагружения [4].

Одной из основных характеристик керамики является трещиностойкость. В качестве характеристики их сопротивления к инициированию и распространению трещины, при аттестации хрупких материалов, используют коэффициент интенсивности напряжений при разрушении K_{Ic} [5,6]. Процесс разрушения, при воздействии нагрузки на твердое тело, обычно включает три стадии – инициирование трещины, ее стабильный рост при возрастающей или постоянной нагрузке и нестабильное распространение трещины.

Одним из основных эффективных способов повышения вязкости разрушения керамик является формирование различных гетерогенных структур, способствующих отклонению траектории трещины, ее разветвлению и как следствие повышению диссипации энергии при разрушении. Для повышения трещиностойкости исходная керамическая матрица армируется, усиливается либо волокнами, либо диспергированными твердыми частицами. В результате сочетания керамики и армирующих веществ получают материалы, сочетающие в себе исходную прочность керамической матрицы и увеличенную трещиностойкость благодаря

армирующих компонентов. Такие материалы называются композиционными материалами или композитами.

1.2 Оксид алюминия

1.2.1 Основные свойства оксида алюминия

Оксид алюминия является наиболее перспективным материалом для промышленного производства керамических композиционных материалов. Керамические изделия на его основе получили широкое применение в различных сферах человеческой деятельности.

В природе оксид алюминия встречается в своей модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, минерала, который называют корундом. Так же известны β -, γ - и κ -модификации оксида алюминия, которые переходят в α -форму при нагревании до 1100-1600 °С. Порошок оксида алюминия имеет белый цвет, температура плавления – 2044 °С, температура кипения – 2980 °С, плотность – 3,8-4,1 г/см³. Кристаллическая решетка корунда ромбоэдрическая (рис. 1.1), она представляет собой плотную двухслойную упаковку из ионов кислорода, в октаэдрических пустотах которой размещаются ионы алюминия [7]. Твердость кристаллов оксида алюминия можно сравнивать с твердостью алмаза, твердость по шкале Мооса равна 9 [8].

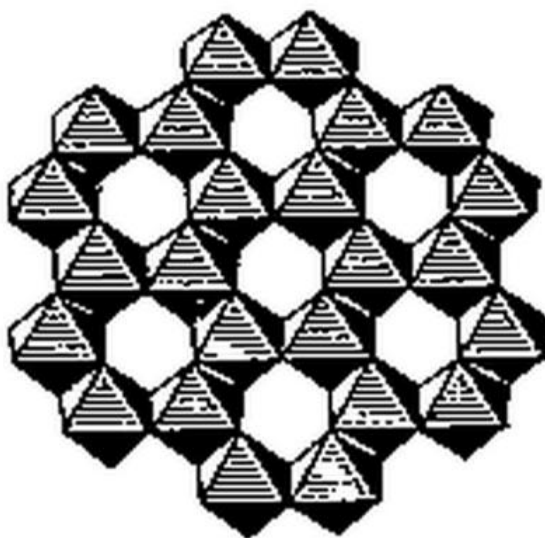


Рисунок 1.5. Кристаллическая решетка оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

По прочностным характеристикам оксид алюминия сопоставим со свойствами карбида кремния и алюмомагнезиальной шпинели, но в то же время сильно уступает в прочности диоксиду циркония, стабилизированному оксидом иттрия (табл. 1.1).

Таблица 1.1-Прочностные характеристики видов керамики (по данным компании Вириал, Россия, Санкт-Петербург).

Характеристика	SiC	MgAl ₂ O ₄ (шпинель)	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)
Плотность, г/см ³	3,12-3,17	3,57-3,72	3,8-3,9	6,0-6,05
Предел прочности при изгибе, МПа	350-450	250-350	300-350	750-1050
Модуль Юнга, ГПа	390-420	230	370-380	200-210
Твердость по Викерсу (HV), ГПа	23-28	20	19-21	12-13
Трещиностойкость, МПа*м ^{1/2}	3-4	2,0	3,0-3,5	8,0-10,0

Благодаря дешевизны и широкой доступности оксида алюминия этот вид керамики перспективен для организации промышленного производства композитов на его основе. Такие композиты при малой плотности способны иметь прочностные свойства, близкие к свойствам диоксида циркония [9,10,11].

На данный момент оксид алюминия нашел свое применения в изготовлении прочных деталей и конструкций. Увеличение механических характеристик позволит не только улучшить свойства уже используемых изделий, но и заменить дорогостоящую высокоплотную керамику корундовыми керамоматричными композитами. Получение таких материалов открывает путь для внедрения новых технологий.

1.2.2 Керамические композиты на основе матрицы оксида алюминия

Дешевизна и распространенность оксида алюминия в сочетании с относительно низкой плотностью открывает широкие перспективы

исследований по улучшению механических свойств данного материала. Эффективное упрочнение корундовой керамики с помощью армирующих элементов способно обеспечить увеличение трещиностойкости до показателей диоксида циркония [9,10,11]. При этом плотность такого корундового композита может быть существенно снижена, как за счет более низкой плотности самого оксида алюминия, так и за счет низкой плотности наполнителя (например, в случае использования углеродного волокна или нанотрубок).

Для композиционных керамических материалов основная доля механической нагрузки распределяется по армирующему наполнителю. В зависимости от структуры наполнителя композиционные материалы подразделяются на волокнистые (армированы волокнами и нитевидными кристаллами), слоистые (армированы пленками, пластинками, слоистыми наполнителями) и дисперсноармированные или дисперсноупрочненные (с наполнителем в виде тонкодисперсных частиц). Наполнитель определяет прочность, жесткость и деформируемость материала, а матрица обеспечивает монолитность материала, передачу напряжения в наполнителе и стойкость к различным внешним воздействиям.

Использование усов карбида кремния (SiC)

Армирование керамических матриц осложнено высокими температурами получения и эксплуатации керамик. Исследования в данной области активизировались с появлением теплостойких керамических усов и волокон карбида кремния. Введение усов карбида кремния в матрицу оксида алюминия снижает коэффициент теплового расширения, увеличивает теплопроводность и вязкость разрушения материала, значительно повышается стойкость к тепловым ударам. Структуру композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ составляют мелкие случайно ориентированные кристаллы оксида алюминия. Модуль Юнга таких композитов возрастает до 400 ГПа [12], трещиностойкость повышается до 4,5 МПа м^{1/2} [13]. Основное направление

использования данного композита – изготовление режущих инструментов для дерево- и металлообработки[12].

Введение частиц двуокиси циркония (ZrO_2)

Тонкодисперсная двуокись циркония добавляется в матрицу оксида алюминия в количестве 10-20 % об. и позволяет увеличить трещиностойкость материала до 6-9,8 МПа $m^{1/2}$ [12,14,15]. Однако при повышении температуры ZrO_2 меняет моноклинную форму на тетрагональную и термически расширяется, что приводит к образованию микротрещин в композите и снижению прочности. Для стабилизации диоксида циркония используется небольшое количество оксида иттрия, который позволяет диоксиду циркония сохранять тетрагональную форму при охлаждении. Оптимальное сочетание этих трех компонентов позволяет получить композит с величиной прочности на изгиб до 800 МПа [12]. Величина микротвердости композитов Al_2O_3 - ZrO_2 находится в пределах 16-18 ГПа [15]. Недостатком такого материала является непригодность его использования для жидких агрессивных сред, которые провоцируют переход частиц диоксида циркония в моноклинное состояние, разрушая керамическую матрицу.

Использование углеродных структур

Луковицеобразные частицы наноалмазов [16] и листовой графен [17,18] также могут выступать в качестве эффективных армирующих агентов корундовой матрицы. Использование наноалмазов в объеме 5 % об. позволяет повысить трещиностойкость композита до 5,2 МПа $m^{1/2}$, а прочность на изгиб увеличить до 550 МПа. Для листового графена эти показатели несколько выше, прочность на изгиб увеличивается до 625 МПа, трещиностойкость доходит до 6,6 МПа $\cdot m^{1/2}$. Среди прочих достоинств использования углеродных структур в качестве армирующего агента можно отметить значительное снижение плотности конечного материала и

улучшение его трибологических показателей за счет «смазывающих свойств» углерода [18].

Использование углеродных нанотрубок

Наибольшее применение в технике получили композиционные материалы, армированные высокопрочными и высокомодульными углеродными волокнами и углеродными нанотрубками. Величина отношения диаметра к длине нанотрубки позволяет наиболее эффективно передавать и перераспределять нагрузку в материале.

Для повышения прочности керамики с успехом используются однослойные и многослойные углеродные нанотрубки, а также углеродных нановолокна [13,15,19-21]. Волокнистость структуры этих элементов позволяет им располагаться между зернами, оплетать их, образовывать более эффективный каркас, нежели в случае дисперсных углеродных частиц. Величина армирующего эффекта в большой степени зависит от эффективности способа гомогенного распределения частиц в объеме керамической матрицы. При достижении оптимальной микроструктуры материала трещиностойкость может достигать до 16,5 МПа м^{1/2} [21].

1.3 Углеродные нанотрубки

1.3.1 Структура и свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки – это нитевидные наночастицы из атомов углерода, содержащие протяженную внутреннюю полость. Они образуются при сворачивании графеновых плоскостей (плоских атомных сеток графита) в бесшовные цилиндры диаметром от ~ 1 до 120-150 нм и длиной до нескольких сотен мкм. Если плоскость одна, то такие нанотрубки называют однослойными (ОУНТ), если много – многослойными (МУНТ).

Морфология строения МУНТ довольно разнообразна. Они могут быть цилиндрическими или представлять собой рулон, известны такие вариации как «папье-маше» (рис. 1.6). Отдельные углеродные нанотрубки,

составляющие слои МУНТ отличаются своей хиральностью, что помогает поддерживать одинаковую величину межслоевого расстояния [22].

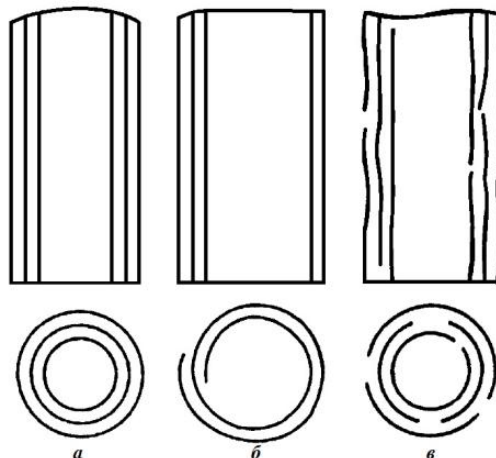


Рисунок 1.2 Схема строения основных типов МУНТ
(а – русская матрешка, б – рулон, в – «папье-маше») [22]

В процессе роста УНТ могут приобретать различного вида дефекты. Появление 5- или 7-членных циклов вместо 6-членных ведет к изменению диаметра, искривлению и изгибу УНТ. Чаще всего это происходит при больших скоростях процесса синтеза. В этом случае наблюдается образование изогнутых, разветвленных, кольцеобразных, змеевидных, спиральных УНТ и УНТ переменного диаметра [22]. Избежать большого количества дефектов или «залечить» уже сформировавшиеся частично возможно с помощью повышения температуры синтеза или нагрева до 2500 °С в инертной среде.

Внутреннее строение МУНТ довольно разнообразно [23]. Слои графена могут располагаться перпендикулярно или под углом к оси волокна, образовывать внутренние перемычки (рис. 1.7) [22].

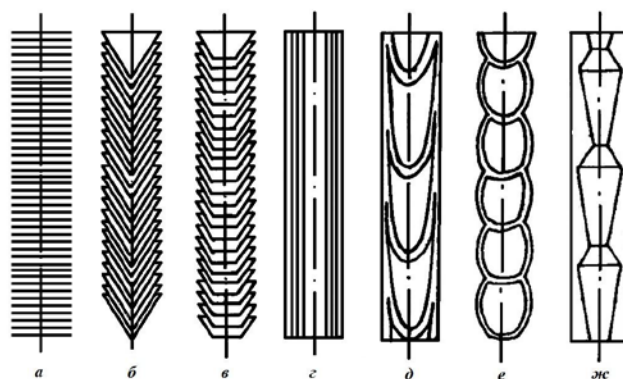


Рисунок 1.3. Морфологические разновидности углеродных нанотрубок и нановолокон. а – нановолокно «столбик монет», б – нановолокно «елочной структуры» («рыбья кость»), в – нанотрубка «стопка чашек», г – нанотрубка «русская матрешка», д – бамбукообразное нановолокно, е – нановолокно со сферическими секциями, ж – нановолокно с полиэдрическими секциями [22].

В литературе [22,23] описываются многочисленные варианты структур второго и третьего порядков для углеродных нанотрубок и волокон: жгуты, кольца из сростков, Н-, Т-, У-образные, ленточные, спиральные, древовидные, спрутообразные, бусообразные и другие.

По механическим свойствам УНТ заметно превосходят большинство других материалов. Идеальная ОУНТ имеет величину Модуля Юнга до 1,25 ТПа. При наличии дефектов это значение резко уменьшается и составляет около 100 ГПа. Модуль Юнга МУНТ достигает 1,3 ТПа, для нановолокон это всего 800 ГПа [22].

Проявление УНТ исключительной эластичности позволяет изгибать их до образования узлов, которые способны впоследствии полностью выпрямляться (возможны повторения операции сгибания несколько сотен раз). Это свойство отличает УНТ от большинства других прочных материалов, которые являются весьма хрупкими. Сравнение свойств нанотрубок с близкими по прочности материалами представлено в табл. 1.2. [22]

Таблица 1.2 – Сравнение механических свойств углеродных материалов и стали.

Характеристика	Графит	Углеродное волокно	Многослойные УНТ	Однослойные УНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3-7	300-600	300-1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200-800	500-1000	1000-5000	2000
Удельная прочности, ГПа	50	2-4	200-300	150-750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100-400	250-500	500-2500	26
Предельное растяжение, %	10	1-3	20-40	20-40	26

Использование исключительных прочностных свойств УНТ особенно актуально в области повышения прочности хрупких материалов, таких как керамические материалы. Доступные в больших количествах МУНТ способны в несколько раз повысить показания трещиностойкости композита по сравнению с неармированной керамической матрицей [9-11].

1.4 Керамический композит Al_2O_3 -УНТ

Большинство исследований посвящено армированию керамоматричных композитов углеродными нанотрубками, таких как: Al_2O_3 [24-31], ZrO_2 [32-39], SiC [40-47], B_4C [48-51] за счет выдающихся механических, электрических и химических свойств УНТ. Эти свойства мотивированы использованием УНТ в качестве армирующего агента в композиционных материалах, таких как полимер, металл и керамика. Среди керамических материалов, оксид алюминия обладает значительными потенциальными применениями во многих областях техники, благодаря его превосходным свойствам, таким как, химическая и термическая стабильность, высокая прочность, износостойкость и т.д. Однако его применение ограничено из-за низкой вязкости разрушения и его хрупкости. Наличие УНТ может стать

эффективным средством для уменьшения этих дефектов в матрице оксида алюминия.

Например, Yamamoto и др. [52] включали МУНТ, модифицированные кислотной обработкой в матрицу оксида алюминия, для достижения высокой вязкости разрушения и высокой температурной стабильности. Добавление всего 0,9 об.% обработанных кислотой МУНТ в глинозем, повышается прочность на изгиб ($689,6 \pm 29,1$ МПа) и вязкость разрушения ($5,90 \pm 0,27$ МПа*м^{1/2}) глиноземной керамики примерно на 27 и 25% соответственно, вследствие чего происходит перенос напряжений от глинозема к МУНТ. Наноккомпозит УНТ/Al₂O₃ синтезированный посредством CVD с 7,39 мас.% УНТ в матрице оксида алюминия приводит к увеличению твердости на 8,4% (9,98 ГПа) и повышению вязкости разрушения на 21,1% ($4,7$ МПа*м^{1/2}) по сравнению с неармированной керамикой Al₂O₃ [53].

Изучение ряда работ показало, что мостовые трещин и отклонение трещины являются критическими механизмами для упрочнения керамоматричных композитов. Yamamoto и др. [54] экспериментально исследовали поведение мостовых трещин в композите МУНТ/Al₂O₃ с использованием технологии вырывание одиночных нанотрубок. Они доказали, что существует сильный перенос нагрузки между МУНТ и матрицей оксида алюминия, и не обнаружено никаких отрывов МУНТ. Перед вырыванием МУНТ из матрицы оксида алюминия, разрушалась внешняя оболочка, а затем отрывался внутренний сердечник, оставляя фрагменты внешних оболочек в матрице.

После этого, Nozaka и др. [55] оценили межфазную силу между УНТ и керамической матрицей, используя новый метод испытаний, названный «метод вырывания с наклонного разреза». Средняя межфазная прочность между МУНТ и матрицей оксида алюминия была равна $19,2 \pm 6,6$ МПа, что подтвердило обоснованность представленных стратегий к подготовке более жестких композитов. Длина МУНТ в матрице оксида алюминия оценивалась с использованием метода сфокусированного ионного пучка. Согласно этому

методу, одиночная МУНТ имела длину выступа $\sim 3,8$ мкм, а после ее вытягивания имела длину $\sim 6,7$ мкм.

Согласно наблюдениям Gallardo-López и ее сотрудников [56], композиты с 1 об.% ОУНТ демонстрировали твердость по Виккерсу, аналогичную монолитному Al_2O_3 , но для более высокого содержания ОУНТ было обнаружено уменьшение твердости на 25%. Значения твердости, полученные для монолитного Al_2O_3 и композитов, сравнивались с другими литературными данными. Это уменьшение объясняется тем, что ОУНТ, расположенные на границах зерен, являются более мягкой фазой, чем матрица Al_2O_3 . В литературе были представлены различные причины снижения твердости при более высоком содержании ОУНТ, такие как: мягкие фазы на границах зерен Al_2O_3 , плохая адгезия УНТ с зернами керамики, графитовая (смазочная) природа УНТ и плохое диспергирование УНТ в матрице Al_2O_3 (агломераты), что может свести на нет, улучшение механических свойств, достигаемых при утончении зерен [57,58]. Изменение жесткости в результате изменений содержания УНТ в матрице, может быть приписано к неблагоприятным эффектам, связанным с плохим уплотнением. Поскольку УНТ оказывают сильное влияние на размер зерна, плотность и режим разрушения в композите, поэтому они могут оказывать влияние и на более низкую прочность на изгибе [59].

Yamamoto [60] и его сотрудники подготовили композиты Al_2O_3 , армированные четырьмя типами МУНТ, имеющими разные механические характеристики и почти одинаковые диаметр и длину, используя простой метод механического смешивания с последующим спеканием в глубоком вакууме при температуре 1400°C . Они сообщили, что размер зерен матрицы Al_2O_3 увеличивается вслед за увеличением процента МУНТ, что приводит к уменьшению механических свойств. Кроме того, повышение механических свойств, таких как: прочность на изгиб и вязкость разрушения, может быть связано с воздействием на утончение зерна путем увеличения МУНТ и рассеивание энергии благодаря нарушению адгезии и вытягивания МУНТ. В

недавнем сообщении Sarkar и др. [61] описали, что высокотемпературное спекание может влиять на удаление аморфного углерода из МУНТ и демонстрировать превосходную связь между нанорубками, что приводит к повышенной электрической проводимости в композите. Было показано, что при температуре $> 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов в аргоне, тонкий слой внешних графеновых слоев МУНТ (35 масс.%) был инкапсулирован на зернах Al_2O_3 , который обеспечивал заметную поверхность раздела между МУНТ и Al_2O_3 и помог при утончении зерен спеченных композитов.

Wosanegra-Bernal [62] исследовал влияние ОУНТ и МУНТ на поведение трещины, микротвердость и вязкость разрушения матрицы Al_2O_3 . Структуры, содержащие как ОУНТ, так и МУНТ, сохранили не только высокую удельную площадь поверхности, но и небольшой эффективный размер пор, связанный с ОУНТ, но также сохранили существенную макропористость, связанную с МУНТ. Согласно представленным результатам, керамика Al_2O_3 , армированная МУНТ, демонстрировала лучшие характеристики в отличие от Al_2O_3 с добавлением ОУНТ и Al_2O_3 , армированная смесью МУНТ и ОУНТ. Однако механическое поведение армированной керамики было ниже чистого Al_2O_3 , что могло быть связано с плохим и неоднородным распределением УНТ в матрице оксида алюминия.

Другие композиты УНТ/ Al_2O_3 , содержащие 0,15-2,4 об.% УНТ, были получены Sarkar и др. [63] путем простого мокрого смешения коммерческих прекурсоров с последующим спеканием в глубоком вакууме. Композиты, содержащие 0,3 об.% МУНТ, вызвали $\sim 23\%$ и $\sim 34\%$ улучшение твердости и вязкости разрушения, соответственно, чем монолитный Al_2O_3 . В то время как, композиты с более высоким процентом УНТ показали более низкое улучшение механических свойств. Это может быть связано с наличием агломератов и неравномерно распределенных УНТ в силу притяжения Ван-дер-Ваальса.

2. Методика экспериментов.

2.1 Определение распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции

Для определения распределения частиц по размерам был использован Анализатор частиц Shimadzu SALD-7101 (рисунок 2.1)

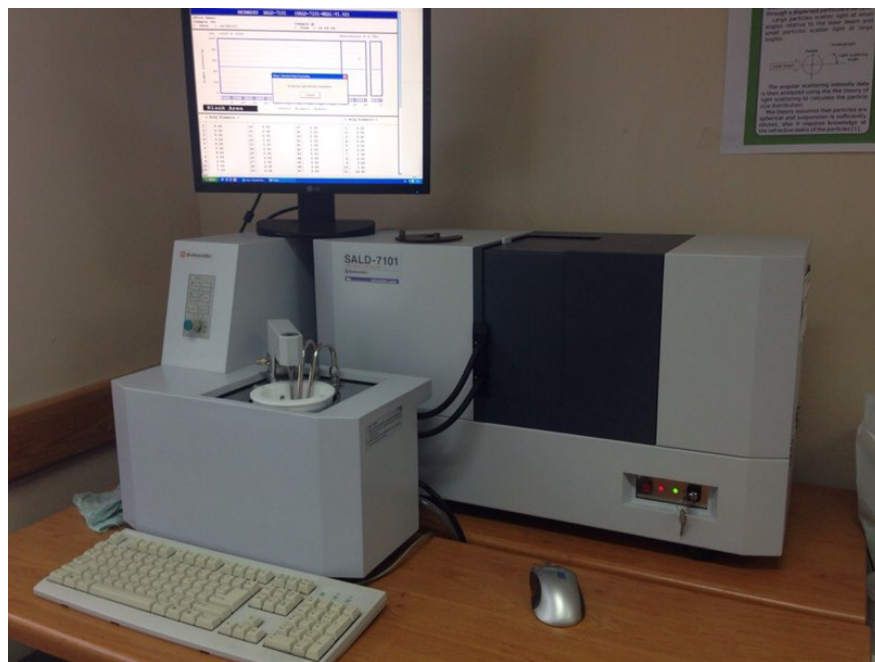


Рисунок 2.1 - Общий вид прибора Shimadzu SALD-7101

Принцип действия

Определение распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции основано на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному пучку, тогда как мелкие частицы - под большими углами. С использованием теории светорассеяния Ми определяют размеры частиц, формирующих индикатрису рассеяния, совпадающую с измеренными данными об угловой зависимости интенсивности рассеянного света. Размер частиц выражается в виде диаметра сферы эквивалентного объема.

Оптические свойства

В лазерной дифракции расчет распределения частиц по размерам производят по теории светорассеяния Ми с использованием модели сферы эквивалентного объема.

Теория Ми требует знания оптических свойств (коэффициента преломления и поглощения) измеряемого образца, равно как и коэффициента преломления дисперсанта. Оптические свойства дисперсанта, относительно, легко найти в публикациях, к тому же многие современные приборы имеют встроенные базы данных распространенных дисперсантов. Если оптические свойства образцов неизвестны, пользователь может либо измерить их, либо воспользоваться итеративным подходом, исходя из совпадения между смоделированными и фактическими данными, полученными для образца.

2.2 Подготовка графитовой пресс-формы к эксперименту

Для спарк-плазменного спекания образцов из порошков оксида алюминия использовалась графитовая пресс-форма, так как именно она обладает наилучшими характеристиками для спекания:

Электропроводность - при повышении температуры электропроводность увеличивается. В связи с этим температурный коэффициент сопротивления графита, в отличие от металлов, для графита отрицателен.

Теплопроводность - теплопроводность у графита выше, чем у многих металлов, и уменьшается по мере повышения температуры. Теплопроводность графита зависит от конечной температуры обработки.

Термостойкость - Графит не плавится, а сублимирует при температуре ~ 3900 °К и выдерживает резкие перепады температур.

Механическая прочность - Прочность графита при растяжении, сжатии и изгибе повышается при подъеме температуры до 2700 °К, и только после этого начинает снижаться. Этим графит резко отличается от других материалов; его прочность при 2700 °К примерно в 2 раза выше, чем при комнатной температуре.

Для спекания образцов использовалась графитовая пресс-форма следующих размеров: диаметр равен 15,2 мм, высота – 30 мм; диаметр пуансонов равен 15 мм, высота – 30 мм.

2.3 Подготовка порошковой навески.

В качестве образцов использовались таблетки цилиндрической формы с размерами: диаметр 15 мм, высота 2÷3 мм. Предполагая, что спеченный образец должен быть 100 % плотным (т.е. достигать теоретическую плотность) и задавая требуемые геометрические размеры, масса порошковой навески определялась по формуле 1:

$$\rho = \frac{m_{нав}}{S_{пов} \cdot h} \Rightarrow m_{нав} = \rho \cdot S_{пов} \cdot h \quad (2.1)$$

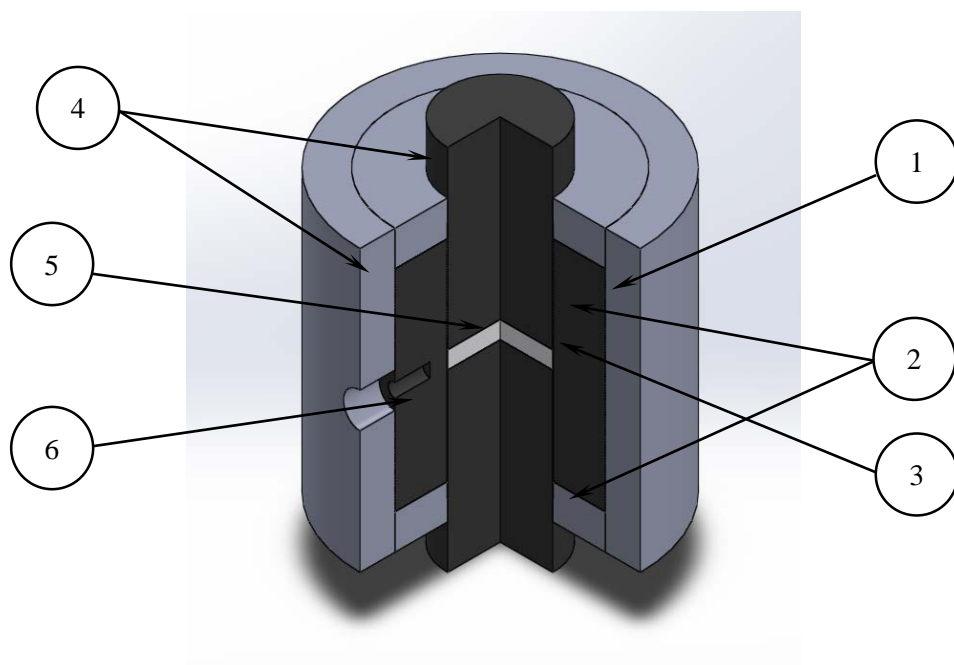
где, ρ – плотность образца, г/см³, равная 100 % от теоретической; $m_{нав}$ – масса навески, г; $S_{пов}$ – площадь поверхности образца, см²; h – высота образца, см.

Порошковую навеску помещали в полость пресс-формы и закрывали вторым пуансоном рисунок 2.2.

2.4 Спарк-плазменное спекание керамических образцов

Для контроля температуры на поверхности пресс-формы имеется специальное углубление (б) для контроля температуры. Для минимизации тепловых потерь от излучения во время нагревания пресс-формы использовали графитовый войлок (4), окутывающий все внешние поверхности пресс-формы с отверстием для свободного контакта термодпары с поверхностью. Для исключения возможности припекания засыпаемого

порошка к внутренним формообразующим поверхностям, в зазор между пресс-формой и пуансонами помещалась графитовая прокладка (5). Также использовались графитовые прокладки на формообразующих торцах пуансонов. Сборка графитовой пресс-формы изображена на рисунке 8.



1 – пресс-форма; 2 – пуансоны; 3 – образец; 4 – графитовый войлок; 5 – графитовая прокладка; 6 – углубление для термопары [64]

Рисунок 2.2 – Графитовая пресс-форма в сборке в войлоке с образцом

Пресс-форму в сборе помещали в рабочую камеру установки SPS 515S (SPS Syntex, Япония), затем в камере создавался вакуум (остаточное давление 10-20 Па). Для надежного контакта токоведущих поршней-толкателей установки и элементов пресс-формы, к последним прикладывалось минимальное начальное усилие в 3 кН. На панели управления установкой задавались параметры спарк-плазменного спекания: усилие подпрессовки; температурный режим (температура спекания, °С; скорость нагрева, °С/мин; другие условия изменения режимов и временных выдержек). В процессе спекания контролировались и записываются в режиме реального времени 6 параметров: перемещение пуансонов (мм), усилие

прессования (кН); температура (°C); сила тока (А); напряжение (В); остаточное давление в вакуумной камере (Па) [64].

Режимы спекания:

- Температура спекания 1300, 1400, 1500, 1600, 1750, 1850 °C.
- Выдержка при температуре спекания 10 мин.
- Давление подпрессовки 40 МПа.

Такие режимы синтеза выбраны на основе проведенного аналитического обзора литературы (раздел 1), из которого установлено, что спекание керамики на основе оксида алюминия возможно при температурах не менее 1300 °C и давления прессования 40 МПа.

2.5 Определение плотности спеченных образцов

Определение плотности образцов проводилась гидростатическим методом. Зная массу образца на воздухе, массу образца в воде и плотность воды, рассчитывается плотность образца. Масса образца определялась на цифровых весах ВЛТЭ-150 с точностью 0,001 г. Для минимизации погрешностей измерений поверхности образцов предварительно были отполированы на установке Buehler EcoMet 300 Pro.

Каждый параметр необходимый для расчета плотности образца, измерялся три раза и усреднялся. Далее плотность образцов, спеченных спарк-плазменным спеканием, определялась по формуле 2.2.

$$\rho_{\text{образца}} = \rho_{\text{воды}} \left(\frac{m_1}{m_1 - m_2} \right) \quad (2.2)$$

где, ρ – плотность дистиллированной воды при температуре испытания, г/см³;
 m_1 – масса образца на воздухе, m_2 – масса образца в воде.

2.6 Определение микротвердости

Существует несколько способов измерения твёрдости, различающихся по характеру воздействия наконечника. Твёрдость можно измерять

вдавливанием наконечника (способ вдавливания), царапанием поверхности (способ царапания), ударом или же по отскоку наконечника.

В данной работе микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3М путем вдавливания алмазной пирамидки Виккерса [65].



Рисунок 2.3 – Общий вид прибора ПМТ-3М для определения микротвердости

В результате вдавливания поверхностные слои материала, находящиеся под наконечником и вблизи него, пластически деформируются. После снятия нагрузки остаётся отпечаток, диагонали которого измеряются и применяются в расчётах микротвёрдости.

Метод измерения твёрдости по Виккерсу заключается во вдавливании в материал алмазной четырёхгранной пирамиды с углом при вершине между противоположными гранями 136° .

Для определения микротвердости было сделано по 10 уколов от центра образца к периферии.

Для расчёта микротвёрдости по Виккерсу H_V используется формула (2.3)

$$H_V = \frac{1.854P}{d^2}, \quad (2.3)$$

где, P – нагрузка на индентор, d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей после снятия нагрузки, k – коэффициент, зависящий от формы индентора и для пирамиды Виккерса равный 1,854.

2.7 Определение трещиностойкости

Определение трещиностойкости K_{Ic} проводилось методом Ниахары [66] измерением линейных размеров радиальных трещин, возникающих вблизи отпечатка индентора, по формуле 2.4, в которой учитываются упругие и прочностные характеристики исследуемого материала.

$$K_{Ic} = 0,048 \cdot \left(\frac{l}{a}\right)^{-0,5} \cdot \left(\frac{H_v}{E\Phi}\right)^{-0,4} \cdot \frac{H_v \cdot a^{0,5}}{\Phi} \quad (2.4)$$

где E - модуль Юнга, ГПа; H_v – микротвёрдость, ГПа; P – нагрузка на индентор, кг; l - длина трещины от угла отпечатка пирамиды Виккерса, мкм; a – полудиагональ отпечатка, мкм; Φ – константа ($\Phi=3$).

2.8 Рентгенофазовый анализ

Исследования методом РФА проводились на установке Shimadzu XRD 7000 (Япония). Принципиальная схема дифрактометра показана на рисунке 2.4

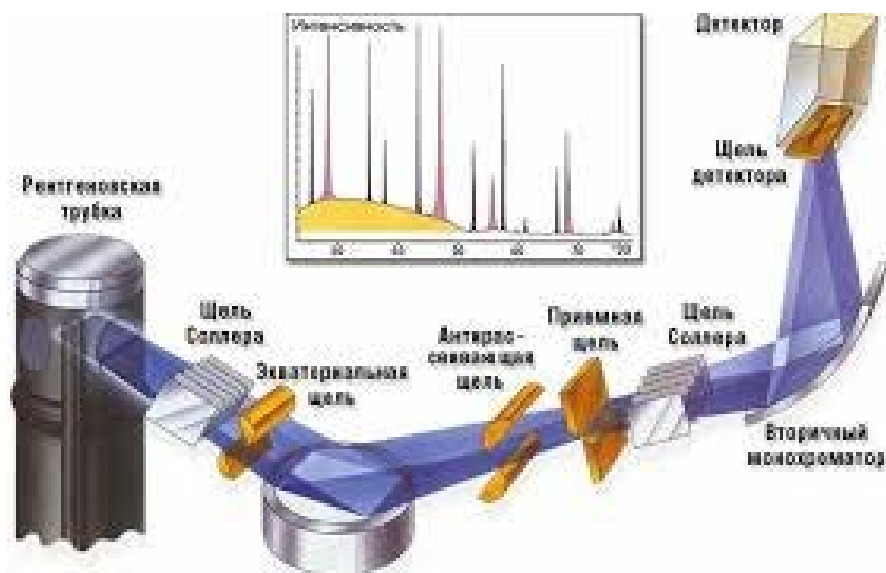


Рисунок 2.4 - Принципиальная схема дифрактометра [67]

В основу РФА положено явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, когда выполняется условие Вульфа —Брэгга:

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda \quad (2.5)$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, м; θ – угол, под которым наблюдается дифракция, град.; n –порядок дифракции; λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м.

Это система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца. Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (детектируемый сигнал). Детектор непрерывно во времени движения (при изменении угла) регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Остальные части оптической схемы дифрактометра придают излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения тех или иных задач дифрактометрических исследований [67].

2.9 Изучение микроструктуры образцов

Изучение микроструктуры образцов проводилась посредством метода электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500FA (JEOL, Япония).

Электронная микроскопия позволяет достичь наибольшего разрешения из всех доступных методов исследования. Существует два отдельных направления электронной микроскопии: сканирующая (растровая) микроскопия (РЭМ, СЭМ, SEM), используемая для толстых образцов и просвечивающая микроскопия (ПЭМ, ТЕМ), работающая с тонкими срезами биологических объектов. СЭМ последовательно сканирует поверхность

электронно-плотного объекта, регистрируя для каждой его точки такие процессы, как генерация обратно рассеянных электронов, вторичных электронов, характеристического рентгеновского излучения, катодолюминисценции. ПЭМ получает изображение за счёт рассеивания электронов проходящих сквозь тонкий образец, по аналогии с оптическим микроскопом, объект в котором поглощает и рассеивает свет.

3. Результаты проведенного исследования

3.1 Характеризация порошковых смесей Al_2O_3 +МУНТ(ОУНТ)

Для создания композитной керамики на основе оксида алюминия были выбраны следующие порошки:

- α -оксид алюминия и многостенные углеродные нанотрубок в количестве 3 об.% (Applied Carbon Nano Technology, Корея)
- α -оксид алюминия (ОАО «НЭВЗ-Союз», г. Новосибирск) и одностенные углеродные нанотрубки в количестве 3 об.% (OCSiAl, г. Новосибирск)

Порошковую смесь на основе оксида алюминия с добавлением ОУНТ получали сами. В первую очередь нужно было отделить нанотрубки друг от друга. Для этого использовали ультразвуковое диспергирование (УЗ-ванна, 110 Вт, 35 кГц) в среде этилового спирта в течение 30 мин. После этого к приготовленной суспензии, порциями добавляли порошок оксида алюминия и продолжали ультразвуковое диспергирование еще 30 мин. По истечению времени УЗ-диспергирования, обработанную композиционную суспензию ставили на магнитную мешалку и осуществляли перемешивание в течение 30 мин. Готовую суспензию с матричной основой Al_2O_3 , содержащую 3 об. % ОУНТ, высушивали 3 часа в сушильном шкафу.

В ходе работы был определен гранулометрический состав порошковых смесей, методом лазерной дифракции. Гранулометрический состав

соответствующих порошков, а также СЭМ-изображения их частиц представлены на рисунках 3.1, 3.2.

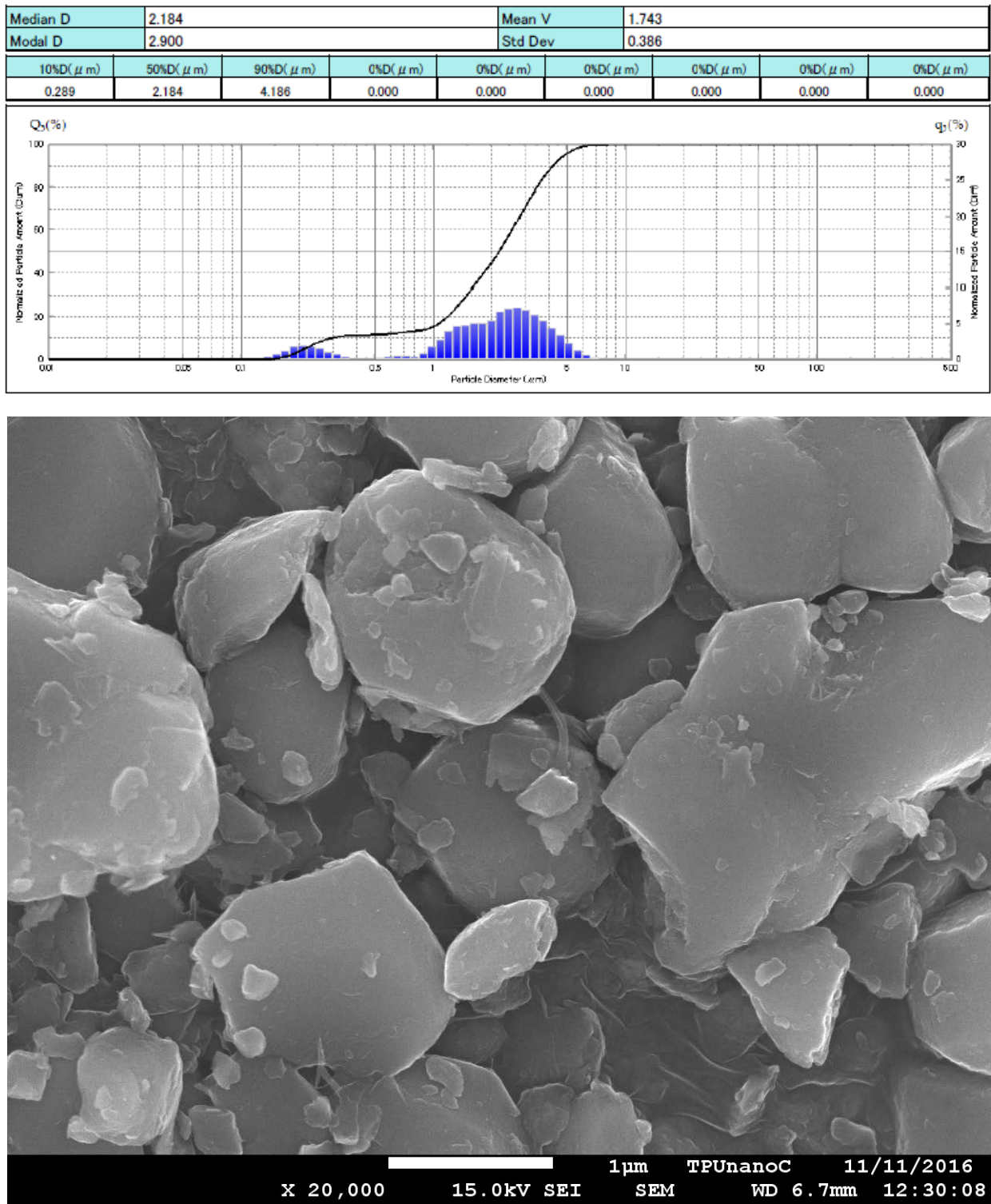


Рисунок 3.1 – Гранулометрический состав по данным лазерной дифракции и СЭМ-изображение частиц порошковой смеси Al₂O₃+МУНТ.

Median D	2.260				Mean V	1.720			
Modal D	3.564				Std Dev	0.453			
10%D(μm)	50%D(μm)	90%D(μm)	0%D(μm)	0%D(μm)	0%D(μm)	0%D(μm)	0%D(μm)	0%D(μm)	0%D(μm)
0.238	2.260	5.057	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

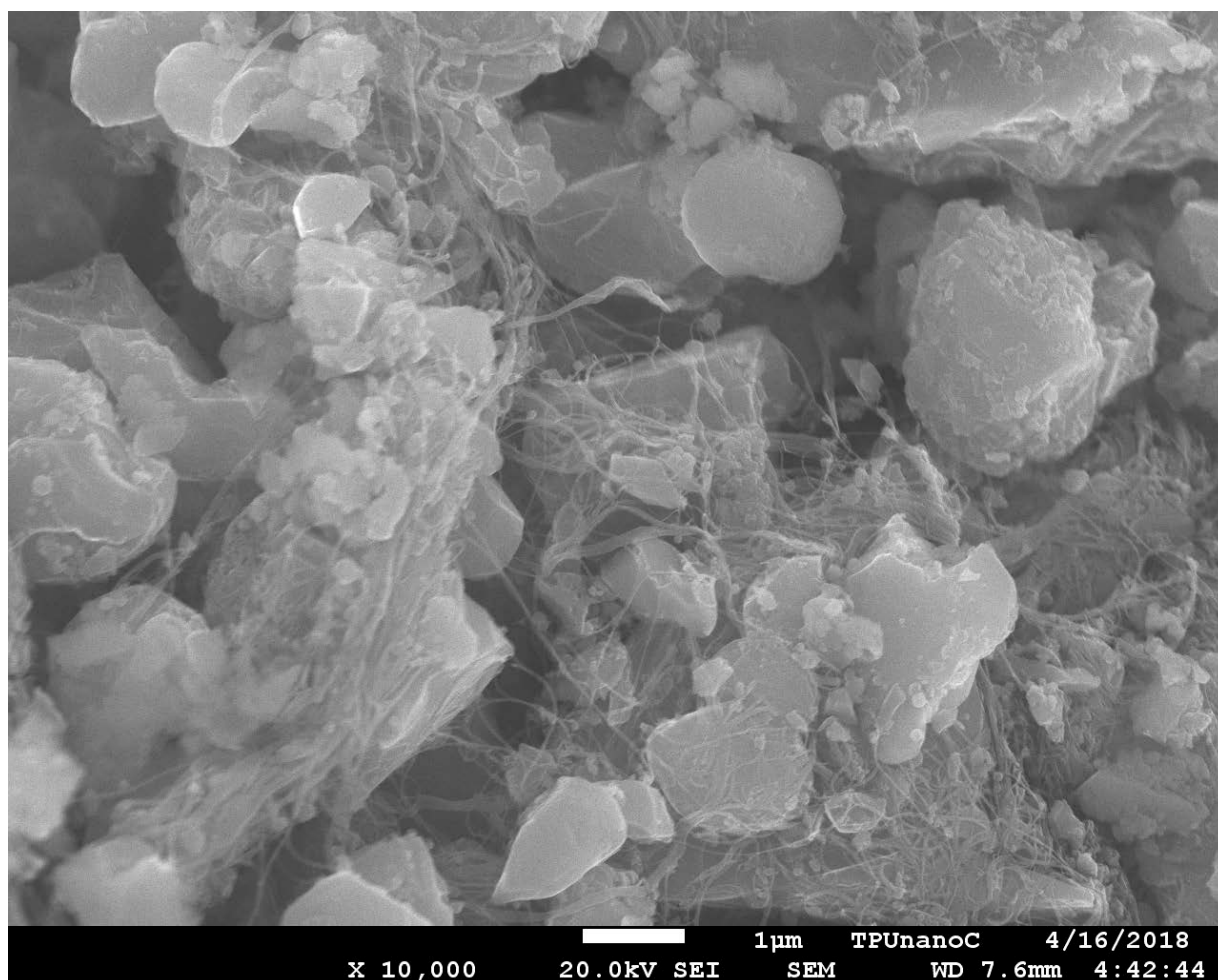
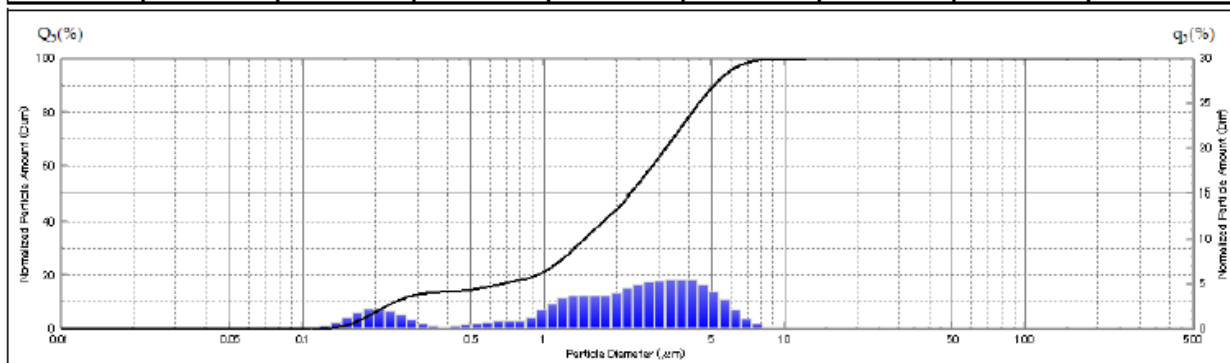


Рисунок 3.2 – Гранулометрический состав по данным лазерной дифракции и СЭМ-изображение частиц порошковой смеси Al_2O_3 +ОУНТ.

По данным СЭМ-анализа порошки состоят из равноосных частиц с широким распределением по размерам, и практически не образуют агломератов. Минимальное количество агломератов косвенно

подтверждается результатами БЭТ-анализа, из которых видно, что средний размер частиц, рассчитанный из величины удельной поверхности порошков, отличается от средних величин размеров частиц, найденных после обработки результатов лазерной дифракции, не более чем в 3 раза.

Так же была проведена оценка d_{cp} путем непосредственного измерения размеров частиц порошка и размеров зерен композитов с МУНТ по соответствующим СЭМ изображениям (рисунок 3.3, 3.4).

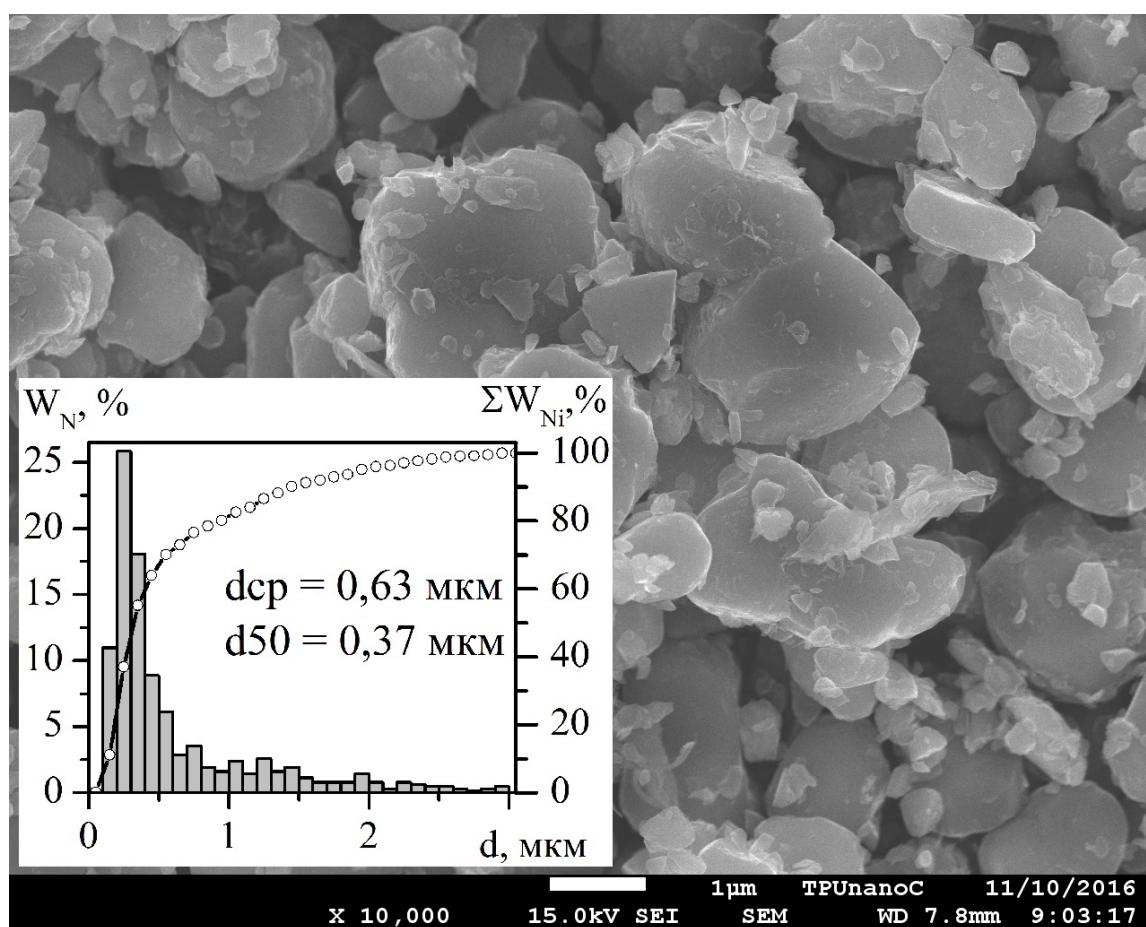
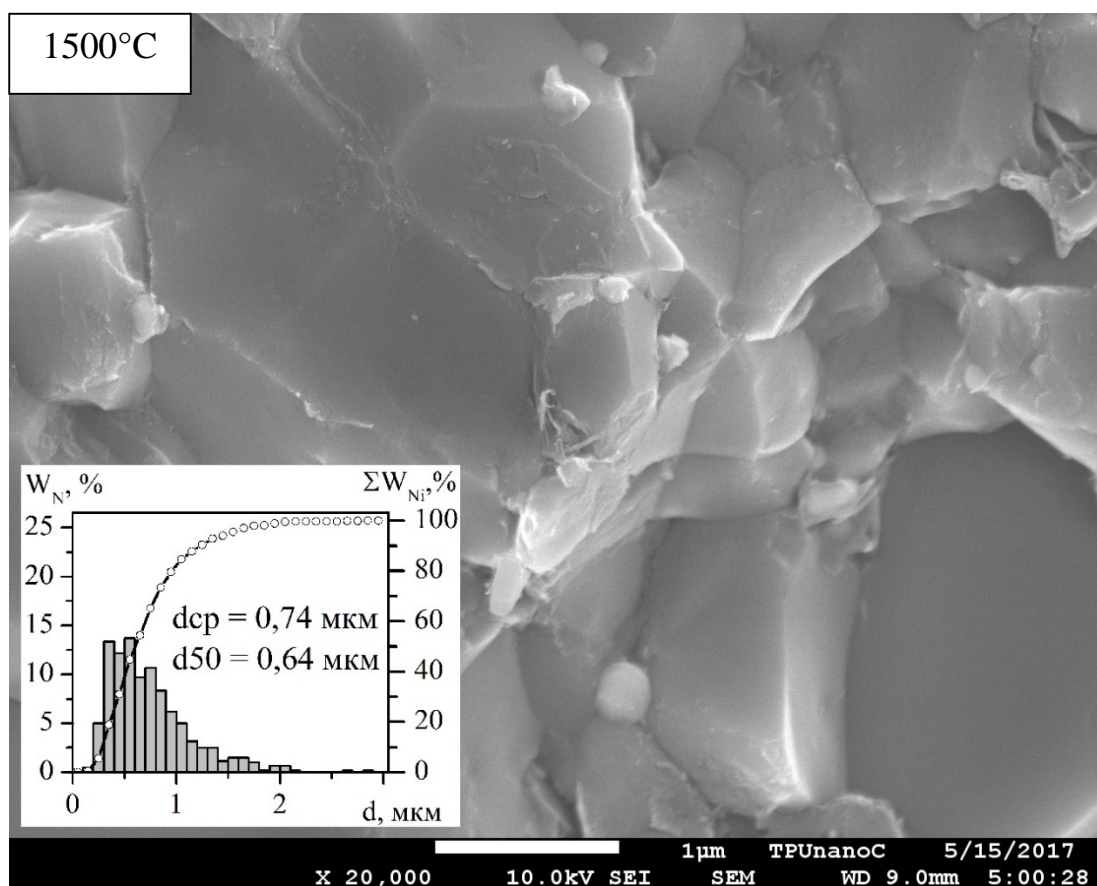
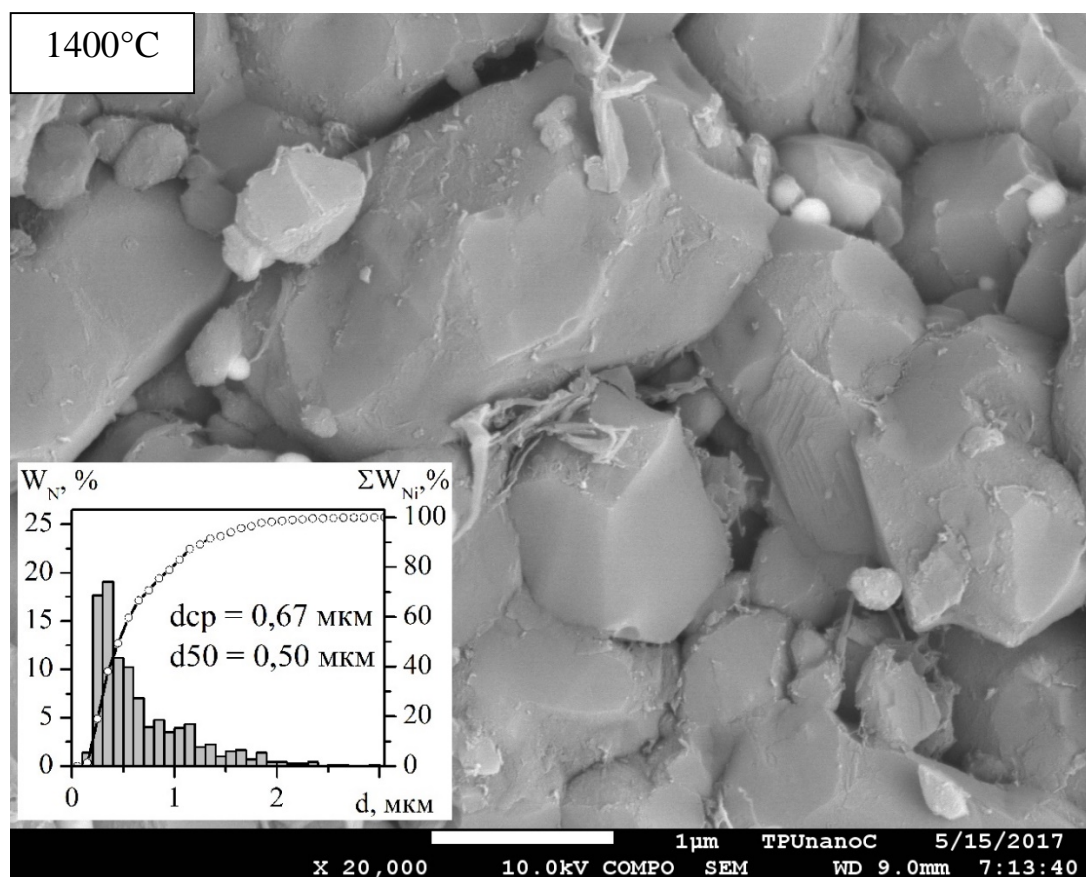


Рисунок 3.3. - СЭМ изображение исходного композитного порошка.



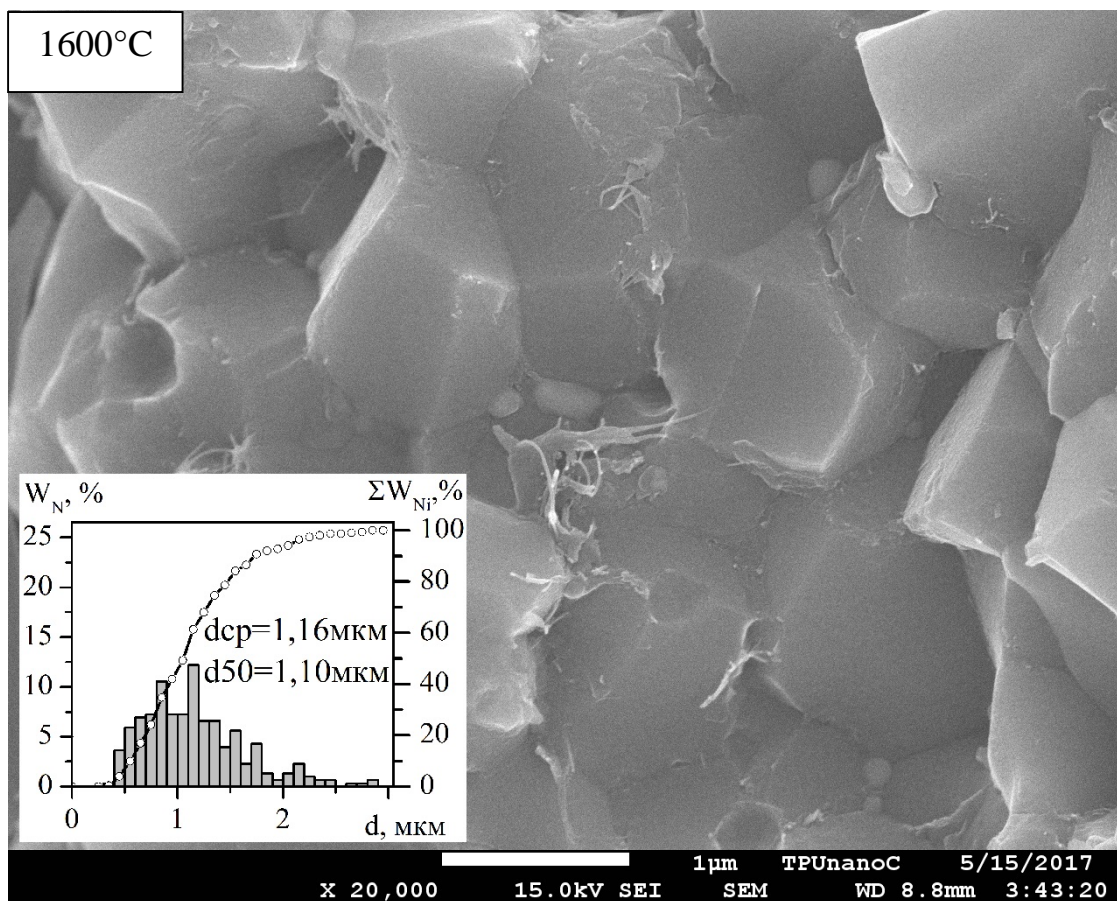


Рисунок 3.4. - СЭМ изображение поперечных сколов образцов, спеченных при 1400, 1500 и 1600 °С.

Из представленных размерных характеристик видно, что d_{cp} для композитов в отношении к среднему размеру частиц порошка, возрастает лишь незначительно. Подавление роста зерна объясняется сверхбыстрым нагревом и исключительно малой продолжительностью процесса SPS-спекания. Кроме того, МУНТ присутствующие в матрице композитов, препятствуют перегруппировке частиц при спекании, что также замедляет рост зерна.

Был проведен рентгенофазовый анализ композиционного порошка и некоторых спечённых композитов.

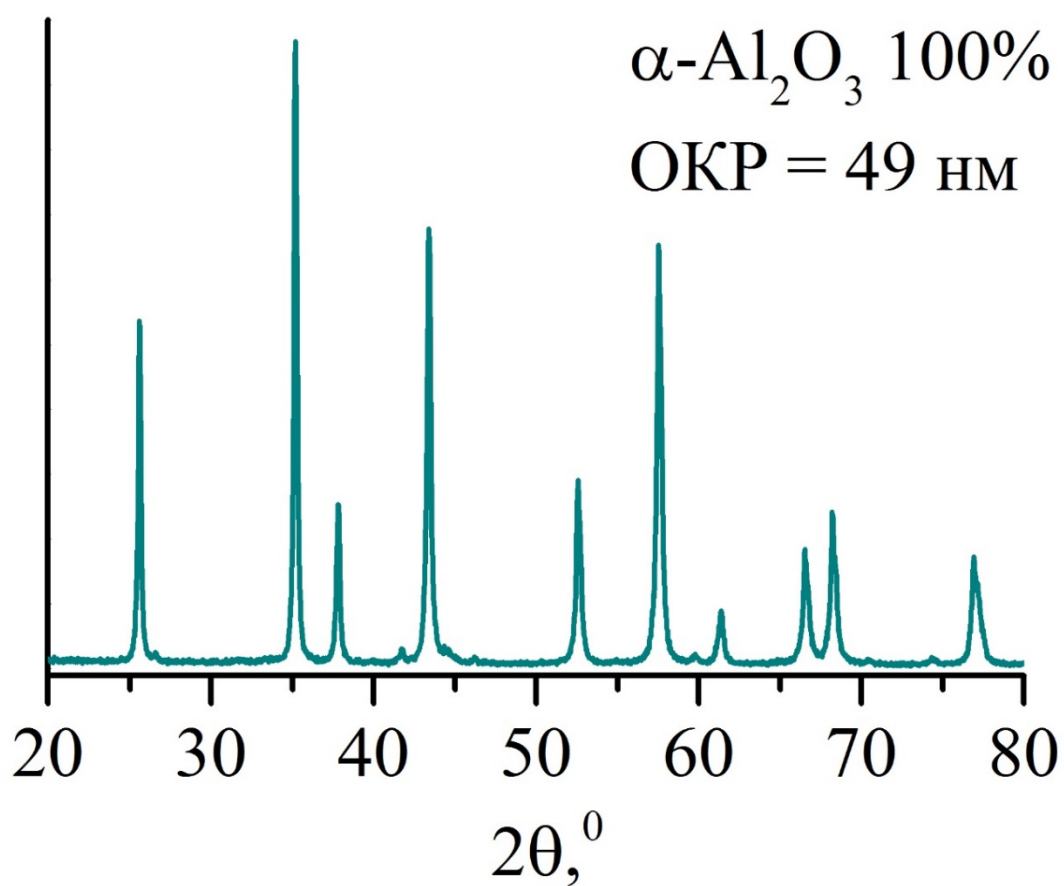


Рисунок 3.5. – Рентгенограмма для композиционного порошка
(Al_2O_3 +МУНТ)

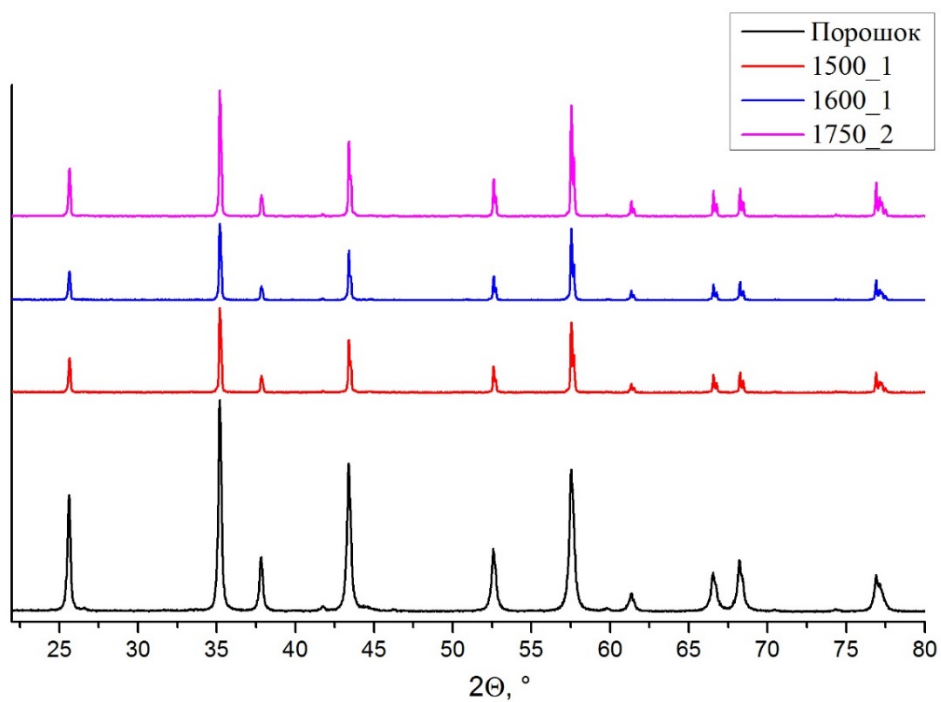


Рисунок 3.6. – Рентгенограмма для спеченных композитов
(Al_2O_3 +МУНТ)

Из полученных данных РФА видно, что композиционный порошок на основе оксида алюминия полностью состоит из α -фазы Al_2O_3 , посторонних примесей не обнаружено. РФА спеченных композитов при температуре 1500 1600 1750 °С после СПС-синтеза показал, что в процессе спекания фаза корунда сохраняется без образования примесных фаз.

3.2 Плотность образцов

После спекания и полировки образцов Al_2O_3 +МУНТ, была определена их плотность. Определение плотности проводилось гидростатическим методом, описанным ранее (раздел 2.5). Получившиеся значения приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Плотность образцов Al_2O_3 +МУНТ при разных режимах спекания.

Режимы	1300	1400	1500	1600	1750/10	1750/10/ охл.	1750/60	1850/10
ρ , %	72,82	89,72	98,99	100	100	100	100	100

Установлено, что с увеличением температуры спекания с 1300 °С до 1600 °С достигается 100 %-ая плотность. Рост плотности образцов составил 30% (с 72,82 до 100). Повышение температуры спекания с 1600 °С до 1850 °С и варьируя временем выдержки (10 мин., 60 мин.) не влияет на плотность полученных образцов

Исходя из полученных значений плотностей образцов Al_2O_3 +МУНТ были получены образцы из Al_2O_3 и порошковой смеси Al_2O_3 +ОУНТ, при режимах консолидации:

- Температура спекания 1500, 1600;
- Выдержка при температуре спекания 10 мин;
- Давление подпрессовки 40 МПа.

Далее была определена плотность образцов из Al_2O_3 и Al_2O_3 +ОУНТ.

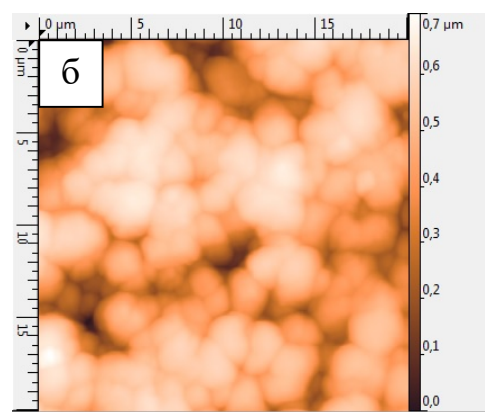
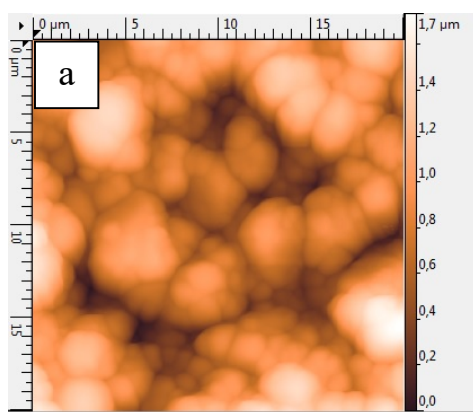
Таблица 3.2 – Плотность образцов из Al_2O_3 и Al_2O_3 +ОУНТ при разных режимах спекания.

Температура Материал	Al_2O_3	Al_2O_3 +ОУНТ
1500 °C	97,43	95,91
1600 °C	97,20	96,10

Из полученных данных видно, что плотность чистого оксида алюминия не достигает 100 %, как было это для оксида алюминия с добавлением МУНТ при таких же режимах спекания. Так же установлено, что плотность образцов из порошковой смеси Al_2O_3 +ОУНТ меньше чем у образцов из чистого оксида алюминия и ниже чем у образцов из Al_2O_3 +МУНТ.

Плотность оксида алюминия с ОУНТ несколько ниже чем у чистого оксида алюминия, возможно это связано с присутствием агломератов нанотрубок в композитах что приводит к пористости.

Методом атомно-силовой микроскопии изучена микроструктура поверхности образцов Al_2O_3 +МУНТ, спеченных при различных температурах (рисунок 3.7).



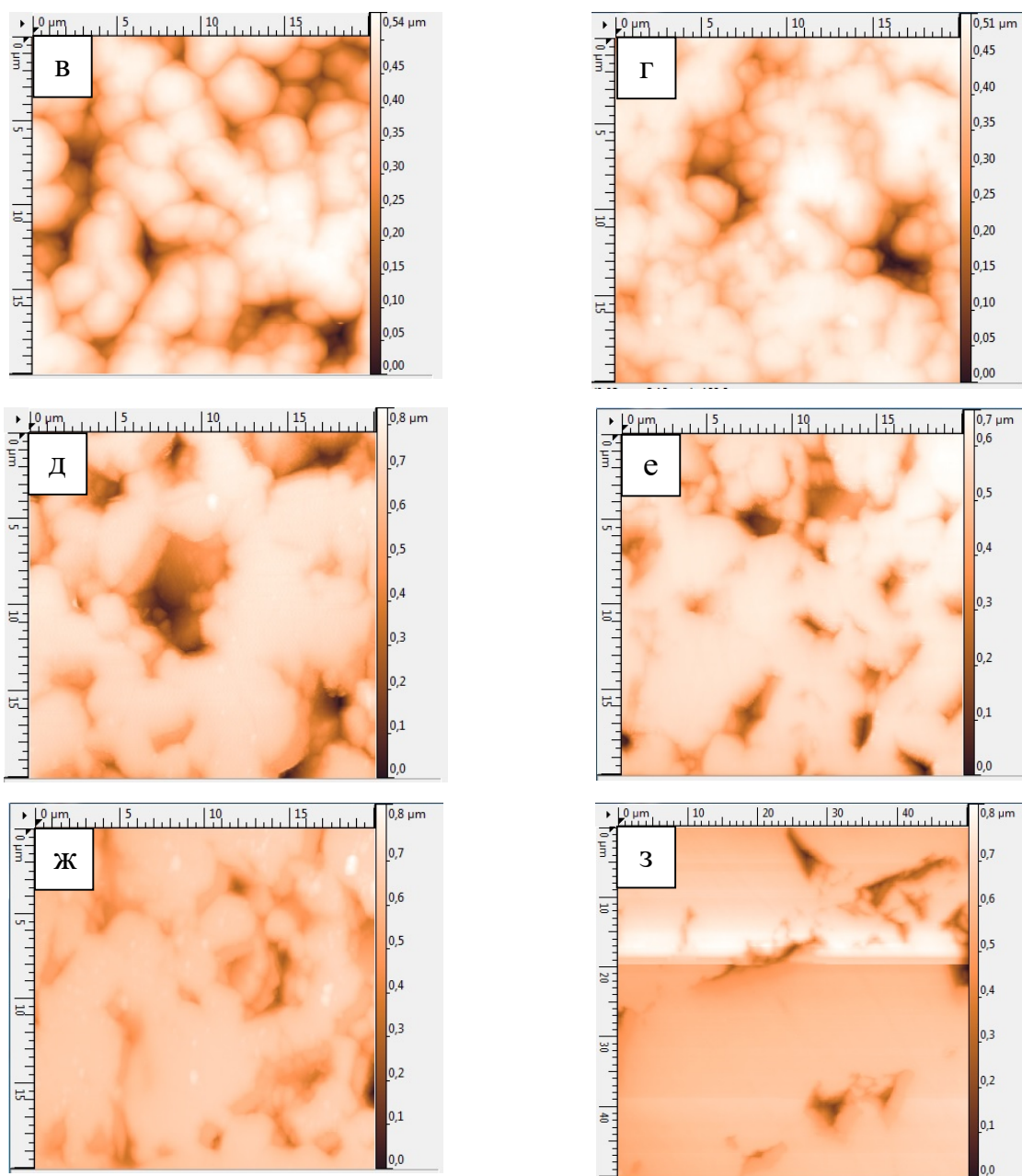


Рисунок 3.7 – АСМ-изображения поверхностей образцов Al_2O_3 +МУНТ:
а – 1300 °С; б – 1400 °С; в – 1500 °С; г – 1600 °С; д – 1750 °С/10; е –
1750 °С/10/охл; ж – 1750 °С/60; з – 1850 °С/10.

При температуре 1300 °С стадия спекания зерен с образованием межчастичных связей (межзеренных границ) лишь начинается (рис. 3а). Для композита, спеченного при 1500 °С (рисунок 3.7 в), содержание консолидированных зерен более высокое, чем в структуре, полученной при 1400 °С (рисунок 3.7 б), однако наблюдается незначительный рост зерна. Из рисунка 3.7 г видно, что при температуре 1600 °С идет интенсивное спекание

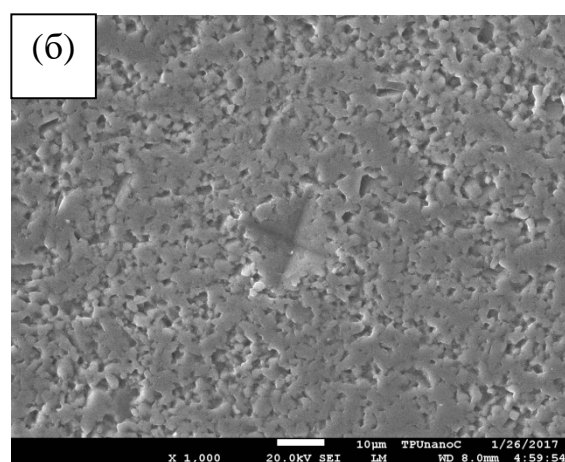
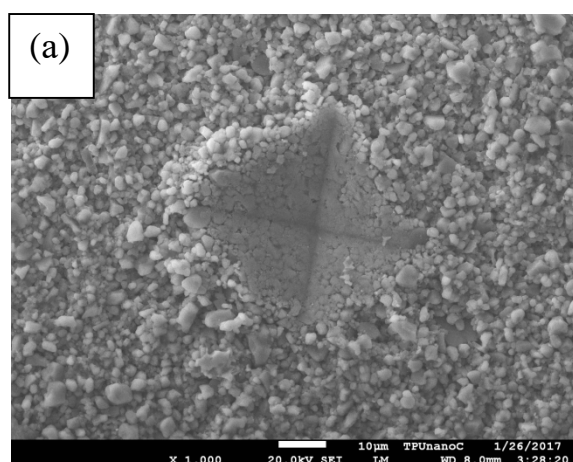
композита, формирование зерна заканчивается, дальнейшее увеличение температуры до 1750 °С и 1850 °С приводит к укрупнению структурных элементов (рисунок 3.7 д-з). С увеличением температуры спекания доля консолидированных зерен возрастает, межзеренная пористость уменьшается, что согласуется с зависимостью относительной плотности от температуры спекания (таблица 3.2).

3.3 Микротвердость

Значения твердости керамики из Al_2O_3 +МУНТ, в зависимости от условий спекания представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Микротвердость композитов Al_2O_3 +МУНТ

Режимы	1300	1400	1500	1600	1750/10	1750/10/ охл.	1750/60	1850/10
H_v , ГПа	4,24	14,69	24,85	24,65	22,83	23,21	22,42	18,40



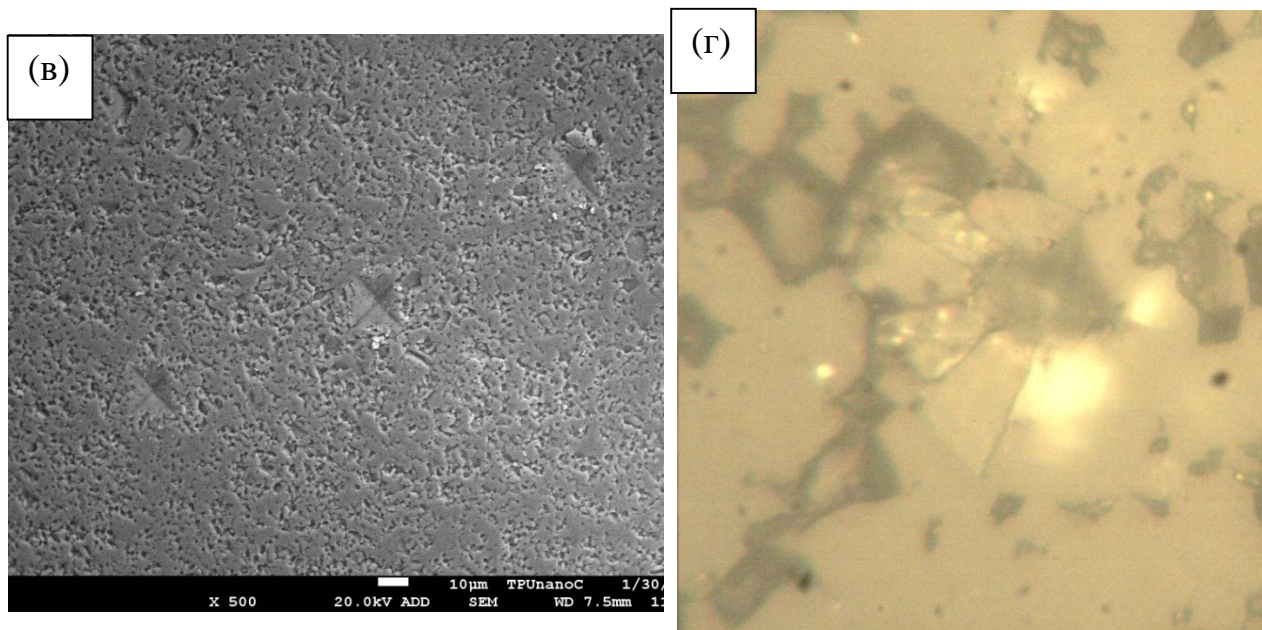


Рисунок 3.1 – Изображения поверхностей керамики (а)-1300°C; (б)-1500°C; (в)-1600 °C; (г)-1850 °C;

Установлено что при увеличении температуры спекания с 1300 до 1600 дает значительный прирост в микротвердости (с 4.24 до 24.85 ГПа), но при увеличении температуры спекания до 1850 происходит снижение микротвердости, это связано с укрупнением зерна оксида алюминия, которое негативно сказывается на микротвердости композита.

Так же были определены значения твердости для чистого Al_2O_3 и Al_2O_3 +ОУНТ, полученные значения приведены в таблице 3.

Таблица 3.2 – Микротвердость керамики Al_2O_3 +ОУНТ

Температура Материал	Al_2O_3	Al_2O_3 +ОУНТ
1500 °C	17,64	16,58
1600 °C	18,39	16,59

Установлено что добавление ОУНТ в порошок оксида алюминия приводит к незначительному уменьшению микротвердости, так как теоретическая композиционная плотность ниже, чем для чистого оксида алюминия и так как ОУНТ обволакивают зерна оксида алюминия, тем самым ухудшая площадь прямого контакта зерен между собой.

3.4 Трещиностойкость

Из представленных данных видно, что наибольшее значение трещиностойкости достигнуто для композитов, спеченных при 1400, 1500, 1600°C увеличение температуры спекания приводит к снижению трещиностойкости, такая же тенденция наблюдается и для значений микротвердости.

Таблица 3.1 – Трещиностойкость керамики Al_2O_3 +МУНТ

Режимы	1300	1400	1500	1600	1750/10	1750/10/ охл.	1750/60	1850/10
K_{IC} , $МПа \cdot м^{1/2}$	-	8,84	8,82	7,79	5,37	5,01	4,91	4,62

Что касается керамоматричных композитов Al_2O_3 +ОУНТ видно, что для композита, спеченного при том же режиме (1500°C) наблюдается самое высокое значение трещиностойкости.

Таблица 3.2 – Трещиностойкость керамики Al_2O_3 +ОУНТ

Температура Материал	Al_2O_3	Al_2O_3 +ОУНТ
1500 °C	6,49	6,81
1600 °C	6,08	5,69

Полученные значения трещиностойкости достаточно высокие. Для корундовой керамики трещиностойкость в среднем составляет 5-6 МПа*м^{1/2}. Улучшение трещиностойкости объясняется минимизацией повреждения УНТ во время спекания. Трещина характеризуется небольшим количеством отклонений под большими углами, и поэтому возникает очень извилистый путь, объясняющий высокую эффективность механизма отклонения и, следовательно, увеличение трещиностойкости. Также было обнаружено соединение берегов трещины нанотрубками, что свидетельствует о прочной связи между матрицей и УНТ, что характеризуется значительным переносом нагрузки от матрицы к углеродным нанотрубкам во время нагрузки.

Выводы по разделу

На основании экспериментальных данных были определены оптимальные режимы консолидации керамоматричных композитов на основе оксида алюминия с добавлением углеродных нанотрубок (1500, 1600 °С и давлением прессования 40 МПа).

Полученный методом искрового плазменного спекания композит Al_2O_3 +МУНТ обладает свойствами: 100 % плотностью, микротвердость 24,85 ГПа, трещиностойкость 8,82 МПа·м^{1/2}.

Для композита Al_2O_3 +ОУНТ были получены следующие свойства: 96,10 % плотность, микротвердость 16,59 ГПа, трещиностойкость 5,69 МПа·м^{1/2}.

Исследованные композиты, полученные SPS, представляли собой сильносвязанные УНТ с матрицей оксида алюминия. Исследование микроструктуры образцов показало, что структура композита спеченного при 1600 °С состоит из плотно спеченных зерен оксида алюминия, окруженных углеродными нанотрубками, и некоторых случаях УНТ, встроены в зерна оксида алюминия. Композиты Al_2O_3 +УНТ, изготовленные таким образом, показали улучшенную вязкость разрушения по сравнению с неармированной керамикой Al_2O_3 , которые основаны на механизмах вытягивания УНТ, отклонение и торможение трещины. Углеродные нанотрубки являются привлекательными материалами для армирования керамики, а прочная связь УНТ с матрицей играют важную роль для усиления.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6Б	Данченко Владимир Александрович

Институт	ИФВТ	Кафедра	Наноматериалов и нанотехнологий
Уровень образования	магистрант	Направление/специальность	22.04.01

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	При проведении исследования используется база лабораторий НИИ ТПУ; в исследовании задействованы 2 человека: студент-исполнитель и научный руководитель. Стоимость ресурсов научного исследования: 22,2 млн рублей; себестоимость 2,3 млн рублей
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Проект выполняется в соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность»
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления по страховым взносам – 30% от ФОТ

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения проектной работы с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	- Потенциальные потребители результатов исследования
2. Разработка устава научно-технического проекта	- Разработка устава не требуется
3. Планирование процесса управления НИР: структура и график проведения, бюджет, риск и организация закупок	- Планирование научно-исследовательских работ (определение трудоемкости выполнения работ, разработка графика проведения НИ). - Формирование бюджета НИР
4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	- Определение ресурсной и финансовой эффективности исследования

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ
2. График проведения и бюджет НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП ТПУ	Петухов О.Н.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Б	Данченко Владимир Александрович		

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Темой дипломного проекта является "Структура и свойства керамоматричных композитов на основе оксида алюминия с углеродными нанотрубками, полученных электроимпульсным плазменным спеканием".

Цель работы – достижение высоких физико-механических свойств керамики на основе карбида бора.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности проекта, оценка его эффективности, уровня возможных рисков, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации.

Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

- оценить коммерческий потенциал и перспективность разработки проекта;
- осуществить планирование этапов выполнения исследования;
- рассчитать бюджет проекта;
- произвести оценку социальной и экономической эффективности исследования.

4.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Потребность в композиционных материалах с высокими эксплуатационными характеристиками и улучшенными функциональными свойствами, всегда возрастает. Оксид алюминия наряду с другими керамиками, такими как диоксид циркония, нитрид кремния, карбид вольфрама и т.д., используется не только в качестве биомедицинского

материала, но и для высокотемпературных применений в аэрокосмической и автомобильной промышленности.

Исследования, проводимые в данной выпускной работе, направлены на достижение высоких физико-механических свойств композиционной керамики на основе оксида алюминия с добавлением УНТ, путем спекания методом SPS. Потенциальными потребителями результатов этого исследования являются предприятия по производству вышеперечисленных изделий. Поэтому можно сказать, что результаты представленного НИР имеют инновационный и коммерчески потенциал.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

В таблице 4.1 представлены этапы выполнения дипломной работы и исполнители, ответственные за тот или иной этап.

Таблица 4.1 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ работы	Содержание работы	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель темы
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Студент-дипломник
	3	Проведение патентных исследований	Студент-дипломник
	4	Выбор направления исследований	Руководитель, студент-дипломник
	5	Календарное	Студент-

Основные этапы	№ работы	Содержание работы	Должность исполнителя
		планирование работ по теме	дипломник, руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	6	Изучение исходных образцов	Студент-дипломник
	7	Подготовка порошковой навески	Студент-дипломник
	8	Спекание образцов при различных параметрах	Студент-дипломник, руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	9	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Студент-дипломник
	10	Оценка эффективности полученных результатов	Студент-дипломник, руководитель
Обобщение и оценка результатов	11	Определение целесообразности проведения ОКР	Студент-дипломник, руководитель
	12	Определение целесообразности проведения ОКР	Студент-дипломник, руководитель
Проведение ОКР	13	Исследование механических свойств полученной керамики	Студент-дипломник
Разработка технической документации и проектирование	14	Оценка эффективности исследования и применения полученных данных	Студент-дипломник
	15	Составление пояснительной записки, Сдача результатов НИР	Студент-дипломник
Оформление отчета по НИР	16		Студент-дипломник

4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Расчет трудоемкости осуществляется опытно-статистическим методом, основанным на определении ожидаемого времени выполнения работ в человеко-днях по формуле (4.1)

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5} \quad (4.1)$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.; t_{mini} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.; t_{maxi} – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i} \quad (4.2)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.2.3 Разработка графика проведения научного исследования

Наиболее удобным и наглядным в данном случае является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}} \quad (4.3)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} \quad (4.4)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Для студента, обучающегося в ВУЗе в течении 10 месяцев в году и имеющего 2 месяца летних каникул, коэффициент календарности рассчитывается:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{303}{303 - 47 - 9} = 1,23 \quad (4.5)$$

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе необходимо округлить до целого числа. Все рассчитанные значения сведены в таблицу 4.2.

На основе таблицы 4.2 можно построить календарный план-график. График строится для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта на основе таблицы 4.2 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования.

Таблица 4.2 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоемкость работ						Исполнители, кол.	Длительность работ в рабочих днях		Длительность работ в календарных днях	
	t_{min} , чел- дни		t_{max} , чел- дни		$t_{ож}$, чел- дни						
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 1	Исп. 2		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 1	Исп. 2
Разработка технического задания	2		5		3		1	3		4	
Выбор направления исследований	15	3	30	10	21	6	2	21	6	26	7
Теоретические и эксперимент исследования	100	10	150	20	120	14	2	120	14	148	17
Обобщение и оценка результатов	14		21		17		2	9		11	
Разработка технической документации и проектирование	30		35		32		1	32		39	
Выбор направления исследований	25		30		27		1	27		33	

Таблица 4.3 – Временные показатели проведения научного исследования

Содержание работ	Должность исполнителя	Т _{кi} кал · дн	Продолжительность выполнения работ																
			янв			фев			мар			апр			май			июн	
			3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2		
Составление и утверждение технического задания	Руководитель темы	4																	
Подбор и изучение материалов по теме, проведение патентных исследований	Студент-дипломник	19																	
Выбор направления исследований	Студент-дипломник, руководитель	5/5																	
Календарное планирование работ по теме	Студент-дипломник, руководитель	2/2																	
Изучение исходных образцов	Студент-дипломник	7																	
Подготовка порошковой навески	Студент-дипломник	3																	
Спекание образцов при различных параметрах	Студент-дипломник	60																	
Оценка эффективности полученных результатов	Студент-дипломник, руководитель	8/8																	
Оценка эффективности полученных результатов Исследование механических свойств полученной керамики	Студент-дипломник, руководитель Студент-дипломник	8/8 30																	
Оценка эффективности исследования и применения полученных данных	Студент-дипломник	9																	
Составление пояснительной записки	Студент-дипломник	33																	

4.3 Бюджет научно-технического исследования (НИР)

В процессе формирования бюджета НИР используется следующая группировка затрат по статьям:

- Материальные затраты НИР;
- Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- Основная заработная плата исполнителей темы;
- Дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- Затраты научные и производственные командировки;
- Контрагентные расходы;
- Накладные расходы.

4.3.1 Расчет материальных затрат

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта. Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$З_M = \sum_{i=1}^m Ц_i \cdot N_{\text{расх}i} \quad (4.6)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования; $N_{\text{расх}i}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.); $Ц_i$ – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.).

Из затрат на материальные ресурсы, включаемых в себестоимость продукции, исключается стоимость возвратных отходов. Под возвратными отходами производства понимаются остатки сырья, материалов,

полуфабрикатов, теплоносителей и других видов материальных ресурсов, образовавшиеся в процессе производства научно-технической продукции, утратившие полностью или частично потребительские качества исходного ресурса (химические или физические свойства) и в силу этого используемые с повышенными затратами (понижением выхода продукции) или вовсе не используемые по прямому назначению.

Материальные затраты данного НИР представлены в таблице 4.4

Таблица 4.4 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Затраты на материалы, руб.
Сырье – оксид алюминия	кг	1	1450
УНТ	г	100	220000
УЗ ванна	шт.	1	1660
Весы аналитические	шт.	1	1500
Цифровой толщиномер	шт.	1	51560
SPS-оборудование	шт.	1	15млн.
СЭМ	шт.	1	3 млн.
Микротвердомер	шт.	1	46000
Шлифовально-полировочный станок	шт.	1	4 млн.
Итого			22324170

4.3.2 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИР, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату, также включается премия,

выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп} \quad (4.7)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата; $З_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12 – 20 % от $З_{осн}$).

Основная заработная плата ($З_{осн}$) рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p \quad (4.8)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата одного работника; T_p – продолжительность работ, выполняемых научно – техническим работником, раб. дн.; $З_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d} \quad (4.9)$$

где $З_m$ – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, раб. дн.

Месячный должностной оклад работника:

$$З_m = З_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p \quad (4.10)$$

где $З_{тс}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.; $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30 % от $З_{тс}$); k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15-20 % от $З_{тс}$); k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы приведен в таблицу 4.5

Таблица 4.5 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$З_{мс}$, руб	$k_{пр}$	k_d	k_p	$З_m$, руб.	$З_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$З_{осн}$, руб.	$З_{зп}$, руб.
Руководитель	23264,9	0,3	0,2	1,3	45366,6	2020,3	91	183853,6	220624,4
Студент-дипломник	14874,5	0,3	0,2	1,3	29005,3	1291,7	211	272555,6	327066,8

4.3.3 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В разделе отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}) \quad (4.11)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На 2014 г. в соответствии с Федеральным закона от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30,5 %. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2014 году водится пониженная ставка – 27,1 %. Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата
Руководитель	220624,4
Студент-дипломник	327066,8

Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271
Итого	59789 (для рук-ля)/88635 (для студ.)

4.3.4 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование, оплата услуг связи, электроэнергия, почтовые расходы и т.д. Их величина определяется по формуле:

$$З_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 6) \cdot k_{\text{нр}} \quad (4.12)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы (16 %).

Величина накладных расходов по данному проекту составила 5996721 руб.

4.3.5 Формирование бюджета затрат проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно – технической продукции. Определение бюджета затрат на научно – исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Расчет бюджета затрат НИР

Наименование статьи	Сумма, руб.
Материальные затраты НИР	22324170
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	183853,67/272555,6
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	36770/54651

Отчисления во внебюджетные фонды	59789/88635
Накладные расходы	5996721
Бюджет затрат НИР	24424774
Себестоимость	22324170

4.4 Определение ресурсной и финансовой эффективности исследования

Для определения эффективности исследования проведем сравнение методов спекания: метод SPS и метод горячего прессования.

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (4.13)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (4.14)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки; a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки; b_i^a , b_i^p – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп. 1 (SPS)	Исп. 2 (ГП)
Удовлетворяет потребности потребителя	0,2	5	4
Энергосбережение	0,25	4	3
Надежность	0,3	4	4
Материалоемкость	0,25	4	4
ИТОГО	1		
I_{pi}		4,2	3,75

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения проекта определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{p-исп1}}{I_{исп.1}^{финр}} \quad (4.15)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки, позволит определить сравнительную эффективность научного исследования и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность указаны в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп. 1 (SPS)	Исп. 2 (ГП)
1	Интегральный финансовый показатель	1,0	0,98
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности	4,2	3,75
3	Интегральный показатель эффективности	4,2	3,82
4	Сравнительная эффективность проекта относительно исп. 1	1,0	0,9

Представленные в таблице 4.9 расчеты показывают, что, наиболее эффективным вариантом проектного решения, является метод SPS, который и был задействован в НИР.

Вывод

В экономической части бакалаврской работы были решены следующие задачи: определены потенциальные потребители результатов исследования, составлен план научного исследования, разработан календарный план, рассчитан бюджет научного исследования, произведен расчет экономической эффективности и ресурсоэффективности данного исследования.

Исходя из полученных результатов вышеприведенного экономического обоснования, ряд задач, поставленные для осуществления цели данного раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» выполнены. В целом данное научное исследование

является перспективным и целесообразным с точки зрения ресурсоэффективности.

Данное научное исследование является также экономически обоснованным и будет востребовано на рынке.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6Б	Данченко Владимир Александрович

Институт	ИФВТ	Кафедра	Нanomатериалов и нанотехнологий
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	Материаловедение и технологии материалов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p><i>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</i></p>	<p><i>Научно-исследовательская работа была выполнена в лаборатории Научно-образовательного инновационного центра «Нanomатериалы и нанотехнологии», кафедры НМНТ, ТПУ. Рабочей зоной являлось помещение лаборатории площадью 12 м², включающее персональный компьютер, установка для проведения эксперимента Spark Plasma Sintering System SPS 515S. Порошки на основе оксида алюминия (Al₂O₃) с добавлением углеродных нанотрубок.</i></p>
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность</p>	<p><i>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – микроклимат производственных помещений; – вредные вещества; – освещение; – шумы. <p><i>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – пожарная безопасность; – механическая опасность; – электробезопасность.
<p>2. Экологическая безопасность:</p>	<ul style="list-style-type: none"> – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p>	<ul style="list-style-type: none"> – анализ возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения и мероприятия по их предотвращению;
<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p>	<ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения контроля и диагностики	Раденков Т.А.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Б	Данченко В.А.		

5. Социальная ответственность

В выпускной квалификационной работе используется порошок на основе оксида алюминия с добавлением углеродных нанотрубок.

При проведении работы были использованы следующие оборудования: УЗ ванна, установка для искрового плазменного спекания (SPS-оборудование), шлифовально-полировочный станок, РФА, СЭМ и микротвердометр.

5.1 Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению

К факторам рабочего места в процессе взаимодействия, трудящихся с окружающей производственной средой следует отнести:

- микроклимат производственных помещений,
- освещение,
- шумы,
- вредные вещества.

5.1.1 Микроклимат

Микроклимат производственных помещений - метеорологические условия производственной среды помещений, которые оказывают влияние на тепловую стабильность организма человека в процессе труда.

Микроклимат на рабочем месте зависит от ряда многих факторов, в том числе таких, как теплофизические особенности технологического процесса и вида используемого оборудования, климат, сезон или период года, число работников, а также условий отопления и вентиляции, размеров и состояния производственного помещения и др. Микроклимат, особенно температура воздуха и тепловое излучение, может меняться на протяжении рабочей смены, быть различным на отдельных участках одного и того же цеха. Кроме

этих параметров, являющихся основными, не следует забывать об атмосферном давлении, которое влияет на парциальное давление основных компонентов воздуха (кислорода и азота), а, следовательно, и на процесс дыхания.

Требования, предъявленные к воздуху, т.е. оптимальные и допустимые значения показателей микроклимата в производственных помещениях для работ разной категории тяжести и в зависимости от периода года, представлены в ГОСТ 12.11.005-88 ССБТ «Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны». В таблице 5.1 представлены оптимальные и допустимые параметры рабочей зоны для конкретной категории работ – 2а, т.е. работы, связанные с постоянной ходьбой, выполняемые стоя или сидя, но не требующие перемещения тяжестей.

Таблица 5.1 – Оптимальные и допустимые параметры для рабочей зоны

Сезон года	Категория работ	Температура, °С					Относительная влажность, %		Скорость движения, м/с	
		оптимальная	Допустимая				Оптимальная	Допустимая, не более	Оптимальная не более	допустимая
			Верхняя граница		Нижняя граница					
			постоянная	непостоянная	постоянная	непостоянная				
Холодный	Па	22-23	21	23	19	17	40-60	15-75	0,2	0,1-0,3
теплый	Па	23-25	23	27	20	18	40-60	15-75	0,3	0,2-0,4

В лаборатории необходимо создать приток свежего воздуха. Воздух, который используется для вентиляции лаборатории, должен быть очищен от пыли.

К средствам коллективной защиты можно отнести установки кондиционирования воздуха, основная задача которых поддерживать параметры воздуха в установленных пределах, для обеспечения надежной работы и комфортных условий для работников. Для обеспечения допустимых норм микроклимата в рабочей зоне необходимо установить в холодный период времени отопительную систему.

5.1.2 Вредные вещества

Величина ПДК и другие нормативы по карбиду бора в соответствии с ГН 2.2.5.686-98 представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Гигиенические нормативы

Наименование вещества	Величина ПДК (мг/м ³)	Преимущественное агрегатное состояние в воздухе в условиях производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
Оксид алюминия	6	а	4	Ф

А - аэрозоль,

4 - вещества мало опасные, в соответствии с классификацией ГОСТ 12.1.007-76

Ф - аэрозоли преимущественно фиброгенного действия

Пыль, выделяемая при работе с порошками оксида алюминия различной дисперсности по степени воздействия на организм человека относится к IV классу опасности (ГОСТ 12.1.007-76) и влияет на организм человека в виде аэрозоля преимущественно фиброгенного действия. Аэрозоли преимущественно фиброгенного действия – производственная пыль способная вызывать пылевые заболевания легких, основными из которых являются силикозы, пылевые бронхиты, пневмокониозы. Самым действенным способом защиты организма от воздействия АПФД являются средства индивидуальной защиты и профилактическое питание.

5.1.3 Освещение

Правильно спроектированное и рационально выполненное освещение производственных помещений оказывает положительное воздействие на работающих, способствует повышению эффективности и безопасности

труда, снижает утомление и травматизм, сохраняет высокую работоспособность.

Источник естественного освещения – поток энергии солнца. Естественное освещение является наиболее гигиеничным. Однако по условиям зрительной работы в лаборатории естественного освещения, как правило, недостаточно, поэтому на рабочих местах оказывается задействованным и искусственное освещение. Оно может быть обеспечено с помощью люминесцентных ламп ЛВ (белого цвета) мощностью 20, 40, 80 Вт. Для рабочих мест с искусственным освещением регламентирована допустимая освещенность, согласно действующим санитарным нормам и правилам СП 52.13330.2011.

«Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03» определяет наименьшую освещенность рабочих поверхностей в производственных помещениях в зависимости от вида производимой деятельности. В соответствии со СП 52.13330.2011 все зрительные работы делятся на 8 разрядов и в зависимости от размера объекта различения и условий зрительной работы. Принимаем четвертый разряд зрительной работы (средней точности). Допустимые значения наименьшей освещенности рабочих поверхностей в производственных помещениях в соответствии со СП 52.13330.2011 для четвертого разряда зрительной работы приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - Нормирование значения освещенности на рабочих местах производственных помещений при искусственном освещении

Характеристика зрительной работы	Наименьший размер объекта, мм	Подразряд зрительной работы	Контраст объекта различия с фоном	Характеристика фона	Освещенность, лк	
					Комбинированное освещение	Общее освещение
Средняя точность	0,5-1,0	а	Малый	Темный	750	300
		б	Малый	Средний	500	200
			Средний	Темный	500	200
		в	Малый	Светлый	400	200
			Средний	Светлый	400	200
			Большой	Темный	400	200
		г	Средний	Светлый	300	150
			Большой	Светлый	300	150
			Большой	Средний	300	150

Согласно СП 52.13330.2011 газоразрядные лампы приняты в качестве основного источника света. Основными преимуществами таких ламп перед лампами накаливания являются высокая световая отдача – 40–110 лм/Вт, большой срок службы (до 8000–12000 ч), возможность получения светового потока практически с любым спектром. В частности, люминесцентные лампы, рекомендуемые для использования в производственных помещениях, обеспечивают достаточный уровень освещения, сохраняют зрение, снижают утомляемость, повышают работоспособность. С противоположной стороны, пульсация светового потока, слепящее действие, а также возникновение стробоскопического эффекта – все следует учитывать при производственном процессе. Для уменьшения коэффициента пульсации люминесцентные лампы включают в разные фазы трехфазной электрической сети.

В качестве искусственного освещения на производстве и в научных лабораториях обязательным является аварийное освещение, обеспечивающее достаточный уровень света при отключении рабочего освещения.

5.1.4 Шум

Шум является общебиологическим раздражителем и в определенных условиях может влиять на органы и системы организма человека. Шум ухудшает точность выполнения рабочих операций, затрудняет прием и восприятие информации.

В рассматриваемом помещении основным источником шума является установка SPS.

Для определения допустимого уровня шума на рабочих местах используется ГОСТ 12.1.003-83. ССБТ «Шум. Общие требования безопасности», СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки».

Согласно ГОСТ 12.1.003 – 83, нормируемой шумовой характеристикой рабочих мест при шуме являются уровни звуковых давлений в децибелах в октановых полосах. В таблице 5.4 приведены допустимые уровни звукового давления на рабочем месте.

Таблица 5.4 – Допустимые уровни звукового давления на рабочем месте

Научная деятельность, проектирование	Частота, Гц	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
	Уровень звукового давления, дБ	71	61	54	49	45	42	40	38

В соответствии с ГОСТ 12.1.003 – 83 должны проводиться работы по снижению шума в помещениях лаборатории. Защита от шума должна обеспечиваться разработкой шумобезопасной техники и методов коллективной защиты. Существует несколько методов коллективной защиты:

- Изменение направленности излучения шума
- Рациональная планировка производственных помещений
- Акустическая обработка помещений

- Применение звукоизоляции

В том случае если не получается обеспечить допустимый уровень шума методами коллективной защиты, применяется средства индивидуальной защиты (СИЗ).

СИЗ включают в себя противοшумные вкладыши (беруши), наушники, шлемы и каски.

5.2 Анализ опасных факторов производственной среды

5.2.1 Пожарная безопасность

Источниками пожаровзрывοопасности в лаборатории могут быть любые электроприборы. При работе с электроприборами не исключено оплавление изоляционных проводов, их оголение, что влечет за собой короткое замыкание, перегрузку электронных схем, которые, перегреваясь, сгорают с разбрызгиванием искр.

Систему кондиционирования и вентиляции воздуха применяют для отвода избыточного тепла от электрических приборов. В зависимости от особенностей выполняемого технологического процесса, свойств используемых веществ, а также условий их обработки, по пожарной опасности помещения подразделяют на категории А, Б, В, Г, Д. Для данной лаборатории установлена категория пожарной опасности В, т.е. производства, связанные с применением негорючих веществ и материалов в горячем, раскаленном или расплавленном состоянии, процесс обработки которых сопровождается выделением лучистого тепла, искр и пламени; применение горючих газов, жидкостей и твердых веществ, которые сжигаются или утилизируются в качестве топлива.

К первичным средствам пожаротушения при ликвидации пожара на ранней стадии относят: водопровод пожарный, огнетушители, сухой песок, асбестовые одеяла и др. В корпусе пожарные краны установлены в коридорах, на лестничных площадках, у входов. Ручные углекислотные огнетушители размещают в помещении.

5.2.2 Механическая опасность

Механическая опасность – опасность способная причинить травму в результате контакта объекта или его частей с человеком. К ним относятся: движущиеся части механизма, передвигающиеся детали механизма, заготовки, острые кромки, заусенцы, скользкие поверхности.

Травмы, полученные механическим путем, при выполнении данной работы могут быть связаны с несоблюдением техники безопасности при эксплуатации и обслуживании шлифовально-полировочного станка.

К средствам защиты рабочих от механического травмирования относят:

- Обеспечение недоступности опасной зоны
- Уменьшение опасности при помощи специальных приспособлений к которым относят:
 - Ограждения (дверцы, экраны, щиты);
 - Предохранительные блокировочные устройства (механические, электрические);
 - Сигнальные устройства (звуковые, световые);

5.2.3 Электробезопасность

Влияние тока на человеческий организм можно описать с позиции:

- термического действия – вызывает ожоги, нагрев внутренних тканей;
- электролитического действия – характеризуется разложением органических жидкостей;
- механического действия – характеризуется разрывом тканей, перелом костей;
- биологического действия – раздражение и возбуждение живых тканей в организме, нарушение внутренних биоэлектрических процессов и т.д.

Строгое выполнение организационных и технических мероприятий при проведении работ с электроустановками, очень важно в целях предупреждения электротравматизма.

Преднамеренное соединение с землей металлических нетоковедущих частей, которые могут оказываться под напряжением, называют защитным заземлением (ГОСТ 12.1.009 – 76). Чтобы защитить человека от поражения электрическим током, защитное заземление должно удовлетворять ряду требований, изложенных в ПУЭ и ГОСТ 12.1.030 – 81 “ССВТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление”. Эти требования зависят от напряжения электроустановок и мощности источника питания. К средствам защиты относятся: электрическая изоляция токоведущих частей, защитное заземление и отключение, электрическое разделение сети. Использование этих средств позволяет обеспечить защиту людей от прикосновения к токоведущим частям, от опасности перехода напряжения к металлическим нетоковедущим частям, от шагового напряжения.

Особое внимание необходимо уделять защите от статического электричества. Для его снижения применяют специальное покрытие полов, которое выполнено из линолеума антистатического поливинилхлоридного. К другому методу защиты можно отнести нейтрализацию зарядов ионизированным воздухом.

Рабочая среда (сырость, высокая температура, токопроводящая пыль, едкие пары и газы, токопроводящие полы и т.д.) могут оказывать в той или иной степени воздействие – усиливать или уменьшать опасность поражения током. При проектировании способов и средств защиты от поражения электрическим током руководствуются безопасными значениями тока при данной длительности и пути его прохождения через тело в соответствии с ГОСТ 12.1.038-82. При длительном воздействии допустимый безопасный ток принят в 1 мА, при продолжительности воздействия до 30 с – 6 мА.

5.3 Экологическая безопасность

На производстве имеются газообразные отходы, следовательно, наибольшее влияние производство оказывает на атмосферу. Газообразные отходы образуются вследствие высокой летучести нанопорошка, что в дальнейшем приводит к образованию аэрозолей. Для устранения вредного воздействия на окружающую среду предусмотрены очистные сооружения. Также, как уже отмечалось выше, в табл., оксид алюминия является мало опасным реагентом, с ПДК – 2 мг/м³. ГН 2.1.6.1338-03. Однако также стоит отметить, что загрязнение атмосферы и гидросферы подобными малыми концентрациями не существенно, и большее влияние все-таки порошки оксида алюминия оказывают на человека, напрямую работающего с ними.

В рабочем помещении необходимо установить систему вентиляции, для удаления вредных летучих веществ. Система вентиляции должна иметь картриджи для улавливания вредных веществ. Отходы в виде порошка не представляют опасности для окружающей среды поэтому могут быть утилизированы стандартным способом

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

К чрезвычайным ситуациям в лаборатории можно отнести пожары, взрывы, выбросы химически опасных веществ, внезапное обрушения здания и другие.

Если рассматривать чрезвычайные ситуации, которые могут возникнуть при работе с оборудованием, то в конструкции установки SPS учтено большинство возможных чрезвычайных ситуаций и существует встроенная защита и возможные варианты их предотвращения. Так, например, управление камерой спекание возможно проводить только при задействовании только двух рук, что исключает возможность травмы конечностей. Также при возникновении чрезвычайной ситуации существует кнопка выключения оборудования, которая полностью перекрывает питание всем элементам.

Одной из основных причин гибели людей при пожаре является ни огонь и температура, а токсичные продукты горения. Поэтому противоподымная защита зданий, направленная на не задымлённость эвакуационных путей, отдельных помещений и удаление продуктов горения в определенном направлении, является первостепенной задачей противопожарной профилактики.

Стихийные бедствия возникают внезапно и характеризуются возможностью гибели людей, возможностью разрушения населенных пунктов и объектов народного хозяйства. В климатической зоне г. Томска возможны ураганы, сильные грозы, паводки и ливни. Так как проектируемый цех находится в отдаленной зоне от разлива реки, то паводок ему не грозит.

В результате порывов ветра могут быть обрывы линий электропитания, из-за чего возможны перебои в электроснабжении; перегрузки, которые могут стать причиной пожара. Для предотвращения подобных ситуаций необходима организация системы аварийного электропитания, по возможности проведение линии электроснабжения под землей.

5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Разработка ВКР занимает немало времени, но в тоже время она совмещена с учебным процессом студента, в связи с чем по трудовому законодательству Российской Федерации было принято допущение, что выполнение ВКР считается за работу по совместительству, т.е. не более 4 часов в день или 20 часов в неделю при пятидневном графике работы. Работа в лаборатории не относится к вредной, поэтому не предусматривается никаких компенсаций, применение спецпитания и особого лечебно-профилактического обслуживания. Также работники не привлекаются ни к работе в ночное время, ни к сменному графику работы. Все работники без исключения подлежат обязательному медицинскому страхованию, пенсионному обеспечению.

Заключение

В ходе магистерской работы был выполнен комплекс аналитических, теоретических и экспериментальных исследований: проведен литературный обзор, была проведена характеристика порошковых смесей, изучен процесс производства керамики искровым плазменным спеканием. Получены навыки в работе с высокоточным аналитическим оборудованием, изучены подходы и методики проводимых экспериментов.

Производство керамоматричных композитов искровым плазменным спеканием при различных режимах позволило изучить влияние этих параметров: максимальной температуры, давления подпрессовки на физико-механические свойства изделия. Из анализа полученных зависимостей были определены оптимальные параметры спекания. Так же было определено влияние углеродных нанотрубок в матрице оксида алюминия. Углеродные нанотрубки являются привлекательными материалами для армирования керамики, а прочная связь МУНТ с матрицей играют важную роль для усиления.

В результате проведенной работы было показано что, данные исследования имеют технологическое, экономическое и экологическое значение.

Список публикаций

1. Данченко В.А., Леонов А.А. Механические свойства композита на основе Al_2O_3 , армированного одностенными углеродными нанотрубками // Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов V Всероссийского конкурса научных докладов студентов, г. Томск, 29-30 мая 2018 г. – Томск: Издательство ТПУ, 2018 – С. 55
2. Леонов А.А., Хасанов А.О., Данченко В.А., Хасанов О.Л. Спарк-плазменное спекание керамоматричного композита на основе Al_2O_3 , армированного углеродными нанотрубками // Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи, Томск, 9-13 Октября 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - С. 74-75
3. Leonov A.A., Khasanov A.O., Danchenko V.A., Khasanov O.L. Spark plasma sintering of ceramic matrix composite based on alumina, reinforced by carbon nanotubes // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2017 - Vol. 286, Article number 012034. - p. 1-7

Список используемой литературы

1. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // Composites Science and Technology. – 2001. – V. 61. – P. 1899–1912.
2. Mukhopadhyay A., Basu B. Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review // International Materials Reviews. – 2007. – V. 52. – P. 257–288.
3. Сажин В.Б. Основы материаловедения. М.: Теис, 2005. 155 с.
4. Зборщик А.М. Конспект лекций по дисциплине «Новые материалы в металлургии». Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. 253 с.
5. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. М.: Радиотехника, 2001. 193 с.
6. Москвичев В.В. Трещиностойкость и механические свойства конструкционных материалов. Новосибирск: Наука, 2002. 335 с.
7. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: АН СССР, 1947. 238 с.
8. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 160 с.
9. Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite / D. Jiang [et al.]. Scripta Materialia, 2007. Volume 56. Issue 11. pp. 959-962.
10. Сяменчик Т.А., Матренин С.В. Исследование нанодисперсных порошков и полученных из них материалов методом искрового плазменного спекания // Новые материалы. Создание, структура, свойства, 2013: С. 176-185.
11. Прочная и особо прочная керамика на основе оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония / Е.С. Лукин [и др.]. Стекло и керамика, 2003. № 9.
12. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. 408 с.

13. Spark Plasma Sintering of Silicon Carbide Whiskers (SiCw) Reinforced Nanocrystalline Alumina / G. Zhan [et al.]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004. Volume 87. Issue 12. pp. 2297-2300.
14. Mechanical properties and microstructural evolution of alumina–zirconia nanocomposites by microwave sintering / R. Benavente [et al.] *Ceramics International*, 2014. Volume 40. Issue 7. pp. 11291-11297.
15. Design of alumina-zirconia composites with spatially tailored strength and toughness / Y. Chang [et al.]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015. Volume 35. Issue 2. pp. 631-640.
16. Strong pinning effect of alumina/nanodiamond composites obtained by pulsed electric current sintering / J.S. Moya [et al.]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. Volume 33. Issue 10. pp. 2043-2048.
17. Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites / Y-F. Chen [et al.]. *Ceramics International*, 2014. Volume 40. Issue 9. pp. 13883-13889.
18. Wear behavior of graphene/alumina composite / C.F. Gutierrez-Gonzalez [et al.] *Ceramics International*, 2015. Volume 41. Issue 6. pp. 7434-7438.
19. Spark plasma sintering of multi-, single/double- and single-walled carbon nanotube-reinforced alumina composites: Is it justifiable the effort to reinforce them? / M.H. Bocanegra-Bernal [et al.]. *Ceramics International*, 2016. Volume 42. Issue 1. pp. 2054-2062.
20. Ahmad K., Pan W. Microstructure-toughening relation in alumina based multiwall carbon nanotube ceramic composites // *Journal of the European Ceramic Society*, 2015. Volume 35. Issue 2. pp. 663-671.
21. Fals A.E., Hadjiev V.G., Hernández F.C.R. Multi-functional fullerene soot/alumina composites with improved toughness and electrical conductivity // *Materials Science and Engineering: A*, 2012. Volume 558. pp. 13-20.
22. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебное пособие. М: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.

23. Бучаченко А.Л. Нанохимия-прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии, 2003. Т. 72. №. 5. С. 419-437.
24. Guo-Dong Zhan, Joshua D. Kuntz, Julin Wan and Amiya K. Mukherjee. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites // Nature Materials. 2003. V. 2, pp. 38-42.
25. Dongtao Jiang, Katherine Thomson, Joshua D. Kuntz, Joel W. Ager, Amiya K. Mukherjee. Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite // Scripta Materialia, 56 (11), 2007, pp. 959-962.
26. Jin-Peng Fan, Da-Ming Zhuang, Da-Qing Zhao, Gong Zhang, Min-Sheng WuFei Wei and Zhuang-Jun Fan. Toughening and reinforcing alumina matrix composite with single-wall carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 89, 121910 (2006).
27. Tong Wei, Zhuangjun Fan, Guohua Luo, Fei Wei, Daqing Zhao, Jinpeng Fan. The effect of carbon nanotubes microstructures on reinforcing properties of SWNTs/alumina composite // Materials Research Bulletin. 2008. V.43, pp. 2806-2809.
28. Eugenio Zapata-Solvas, Diego Gómez-García, Rosalía Poyato, Zonghoon Lee, Miguel Castillo-Rodríguez, Arturo Domínguez-Rodríguez, Velimir Radmilovic, Nitin P. Padture. Microstructural effects on the creep deformation of alumina/single-wall carbon nanotubes composites // J. Am. Ceram. Soc., 93 (7), (2010), pp. 2042-2047.
29. Sung Wan Kim, Won Sub Chung, Kee-Sun Sohn, Chang-Young Son, Sunghak Lee. Improvement of flexure strength and fracture toughness in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes // Materials Science and Engineering A. 2009. V.517, pp. 293-299.
30. E.Zapata-Solvas, D.Gómez-García, A.Domínguez-Rodríguez. On the microstructure of single wall carbon nanotubes reinforced ceramic matrix composites // J. of Mater. Sc., 45, (9), 2010, pp 2258-2263.

31. A.Morales-Rodríguez, A.Gallardo-López, A.Fernández-Serrano, R.Poyato, A.Munoz, A.Domínguez-Rodríguez. Improvement of Vickers hardness measurement on SWNT/Al₂O₃ composites consolidated by spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. 2014. V.34, pp. 3801-3809.
32. A. Duszová, J. Dusza, K. Tomášek, J. Morgiel, G. Blugan, J. Kuebler. Zirconia/carbon nanofiber composite // Scr. Mater., 58 (2008), pp. 520-523.
33. J. Sun, J.L. Gao, M. Iwasa, T. Nakayama, K. Niihara. Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites // Ceram. Int., 31 (2005), pp. 1131-1134.
34. A. Duszová, J. Dusza, K. Tomášek, G. Blugan, J. Kuebler. Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite // J. Eur. Ceram. Soc., 28 (2008), pp. 1023-1027.
35. N. Garmendia, S. Grandjean, J. Chevalier, L.A. Diaz, R. Torrecillas, I. Obieta. Zirconia-multiwall carbon nanotubes dense nano-composites with an unusual balance between crack and ageing resistance // J. Eur. Ceram. Soc., 31 (2011), pp. 1009-1014.
36. M. Mazaheri, D. Mari, Z.R. Hesabi, R. Schaller, G. Fantozzi. Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical properties in a wide range of temperature // Compos. Sci. Technol., 71 (2011), pp. 939-945.
37. Jung-Hoo Shin, Seong-Hyeon Hong. Microstructure and mechanical properties of single wall carbon nanotube reinforced yttria stabilized zirconia ceramics // Materials Science and Engineering A. 2012. V. 556, pp. 382-387.
38. Miguel Castillo-Rodríguez, Antonio Muñoz, Arturo Domínguez-Rodríguez. High-temperature deformation mechanisms in monolithic 3YTZP and 3YTZP containing single-walled carbon nanotubes // J. Am. Ceram. Soc., 99 (1), (2016), pp. 286-292.
39. A.Gallardo-López, A.Morales-Rodríguez, J.Vega-Padillo, R.Poyato, A.Muñoz, A.Domínguez-Rodríguez. Enhanced carbon nanotube dispersion in

3YTZP/SWNTs composites and its effect on room temperature mechanical and electrical properties // *Journal of Alloys and Compounds*, 682, (2016), pp. 70-79.

40. R.Z. Ma, J. Wu, B.Q. Wei, J. Liang, D.H. Wu. Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic // *J Mater Sci*, 33 (21) (1998), pp. 5243-5246.
41. D. Jiang, J. Zhang, Z. Lv. Multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs)-SiC composites by laminated technology // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 (2012), pp. 1419-1425.
42. N. Song, H. Liu, J. Fang. Fabrication and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube reinforced reaction bonded silicon carbide composites // *Ceram. Int.*, 42 (2016), pp. 351-356.
43. K. Sarkar, S. Sarkar, P. Kr Das. Spark plasma sintered multiwalled carbon nanotube/silicon carbide composites: densification, microstructure, and tribo-mechanical characterization // *J. Mater. Sci.*, 51 (2016), pp. 6697-6710.
44. V.M. Candelario, R. Moreno, F. Guiberteau, A.L. Ortiz. Enhancing the sliding-wear resistance of SiC nanostructured ceramics by adding carbon nanotubes // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36 (2016), pp. 3083-3089.
45. Z. Gu, Y. Yang, K. Li, X. Tao, G. Eres, J.Y. Howe, L. Zhang, X. Li, Z. Pan. Aligned carbon nanotube-reinforced silicon carbide composites produced by chemical vapor infiltration // *Carbon*, 49 (2011), pp. 2475-2482.
46. Y. Cai, L. Chen, H. Yang, J. Gou, L. Cheng, X. Yin, H. Yin. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube buckypaper reinforced silicon carbide nanocomposites // *Ceram. Int.*, 42 (2016), pp. 4984-4992.
47. Daoyang Han, Hui Mei, Shameel Farhan, Shanshan Xiao, Qianglai Bai, Laifei Cheng. Anisotropic compressive properties of CNT/SiC composites produced by direct matrix infiltration of vertically aligned CNT forests // *Journal of Alloys and Compounds*, 701 (2017), pp. 722-726.
48. Baris Yavas, Filiz Sahin, Onuralp Yucel, Gultekin Goller. Effect of particle size, heating rate and CNT addition on densification, microstructure and

- mechanical properties of B₄C ceramics // *Ceramics International*, 41 (7) (2015), pp. 8936-8944.
49. K. Hirota, Y. Nakayama, M. Kato, S. Nakane, T. Nishimura. The study on carbon nanofiber (CNF)-dispersed B₄C composites // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 6 (2009), pp. 607-616.
 50. Tomohiro Kobayashi, Katsumi Yoshida, Toyohiko Yano. Microstructure, mechanical and thermal properties of B₄C/CNT composites with Al additive // *Journal of Nuclear Materials*, 440, (1-3) (2013) pp. 524-529.
 51. B. Apak, F.C. Sahin. B₄C-CNT produced by spark plasma sintering // *Acta Physica Polonica A*, 127 (2015), pp. 1029-1031.
 52. G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura. A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties // *Nanotechnology*, 19 (2008), p. 315708.
 53. T. Zhang, L. Kumari, G. Du, W. Li, Q. Wang, K. Balani, A. Agarwal. Mechanical properties of carbon nanotube-alumina nanocomposites synthesized by chemical vapor deposition and spark plasma sintering // *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, 40 (2009), pp. 86-93.
 54. G. Yamamoto, K. Shirasu, T. Hashida, T. Takagi, J.W. Suk, J. An, R.D. Piner, R.S. Ruoff. Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites // *Carbon*, 49 (2011), pp. 3709-3716.
 55. Y. Nozaka, W. Wang, K. Shirasu, G. Yamamoto, T. Hashida. Inclined slit-based pullout method for determining interfacial strength of multi-walled carbon nanotube-alumina composites // *Carbon*, 78 (2014), pp. 439-445.
 56. A. Gallardo-López, R. Poyato, A. Morales-Rodríguez, A. Fernández-Serrano, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez. Hardness and flexural strength of single-walled carbon nanotube/alumina composites // *J. Mater. Sci.*, 49 (2014), pp. 7116-7123.
 57. K.E. Thomson, D. Jiang, W. Yao, R.O. Ritchie, A.K. Mukherjee. Characterization and mechanical testing of alumina-based nanocomposites

- reinforced with niobium and/or carbon nanotubes fabricated by spark plasma sintering // *Acta Materialia*, 60 (2), (2012), pp. 622-632.
58. S. Kirtania, D. Chakraborty. Analysis of carbon nanotube-reinforced alumina matrix nanocomposites with a broken fiber // *J. Reinf. Plast. Compos.*, 33 (2014), pp. 389-398.
 59. I. Ahmad, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy, Y.Q. Zhu. Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010), pp. 865-873.
 60. G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, W. Wang, T. Hashida. Microstructure-property relationships in pressureless-sintered carbon nanotube/alumina composites // *Mater. Sci. Eng. A* 617 (2014) 179-186.
 61. S. Sarkar, P.K. Das. Role of interface on electrical conductivity of carbon nanotube/alumina nanocomposite // *Ceram. Int.* 40 (2014) 2723-2729.
 62. A. Aguilar-Elguézabal, M.H. Bocanegra-Bernal. Fracture behaviour of α -Al₂O₃ ceramics reinforced with a mixture of single-wall and multi-wall carbon nanotubes // *Compos. B Eng.* 60 (2014) 463-470.
 63. S. Sarkar, P.K. Das. Microstructure and physicomechanical properties of pressureless sintered multiwalled carbon nanotube/alumina nanocomposites // *Ceram. Int.* 38 (2012) 423-432.
 64. Хасанов, А.О. Разработка составов и технологии спарк-плазменного спекания керамических материалов, композитов на основе микро- и нанопорошков В4С / А.О. Хасанов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – 2015. – С. 53.
 65. Геллер, Ю. А. Материаловедение. Методы анализа, лабораторные работы и задачи / Ю. А. Геллер, А. Г. Рахштадт. – М.: Металлургия, 1983. – 384с.
 66. Anstis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R. and Marshall, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness – I. Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64, 533–538.

67. Курзина И.А. Рентгенофазовый анализ нанопорошков. Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Отрасли наноиндустрии. Области применения наноматериалов» для магистрантов, обучающихся по направлению 150600 «Материаловедение и технология новых материалов» / сост. Курзина И.А., Годымчук А.Ю., Качаев А.А. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 14с.

Приложение А
(справочное)

Приложение (А)

Раздел (6)

(Раздел ВКР на иностранном языке)

**Spark plasma sintering of ceramic matrix composite based on alumina,
reinforced by carbon nanotubes**

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ63	Данченко Владимир Александрович		

Консультант отделения материаловедения ИШНПТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Лямина Г.В.	к.х.н.		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков ШБИП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Парнюгин А.С.	к.п.н.		

Abstract. Alumina composites reinforced with 3 vol.% multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were prepared by spark plasma sintering (SPS). The influence of sintering temperature (1400-1600 °C) on the composites microstructure and mechanical properties was investigated. Microstructure observations of the composite shows that some CNTs site along alumina grains boundary, while others embed into the alumina grains and shows that CNTs bonded strongly with the alumina matrix contributing to fracture toughness and microhardness increase. MWCNTs reinforcing mechanisms including CNT pull-out and crack deflection were directly observed by scanning electron microscope (SEM). For Al₂O₃/CNT composite sintered at 1600 °C, fracture toughness and microhardness are 4.93 MPa·m^{1/2} and 23.26 GPa respectively.

1. Introduction

Carbon nanotubes are widely used as reinforcements in polymers, metals, and ceramics to improve their mechanical and functional properties [1]. CNT has been considered as an ideal candidate for reinforcing/functioning elements because of small size, low density, high aspect ratio, and outstanding mechanical, electrical, and thermal properties. The demand for advanced composite materials comprising of high performance characteristics and improved functional properties is always rising [2]. Alumina, along with other ceramics like zirconia, silicon nitride, tungsten carbide, titania, etc., is not only being used as a biomedical material but also for high temperature applications in aerospace and automobile industries. This is due to its high hardness, good wear resistance, thermal/electrical insulation properties and excellent chemical inertness. But the main problem associated with alumina is its low fracture toughness which sometimes hinders its application as a structural material [3, 4]. Various types of particulate, whisker and fiber reinforcements have been used to improve the fracture toughness of alumina in the last few decades. In this regard, CNTs are achieving a lot of attention as a reinforcement candidate due to their good thermal stability up to 1800 °C [5] and excellent mechanical properties after sintering with alumina. CNTs connect the

alumina grain boundaries and retard grain growth resulting in the grain refinement during the sintering at elevated temperatures which help in the improvement of fracture toughness, Young's and shear moduli [6]. The toughening mechanism of CNT-alumina composites is mainly attributed to the crack deflection at CNT-alumina interface, crack bridging and CNT pull-out from alumina grains [7]. Most studies have been based on laboratory-scale self-made composite powders, which cannot meet the requirements of wider applications. In the present study, commercial $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composite powders were used as raw materials and sintered by spark plasma sintering.

2. Materials and methods

Commercial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composite powder (Applied Carbon Nanotechnology Co., Ltd., Korea) with MWCNT contents of 3 vol.% were used as the starting powder. The particle morphology of initial composite powder and microstructures of the fracture surfaces were observed by means of a scanning electron microscope (JSM-7500FA, JEOL). A small amount of composite powder was dispersed onto a TEM grid to be characterized by transmission electron microscopy (TEM, JEM-2100F, JEOL). The measurements of particle size distribution of composite powder by means of laser diffraction method were performed with SALD-7101 (Shimadzu). Composites were prepared by spark plasma sintering (SPS-515S, Syntex) in a graphite die with an inner diameter of 15 mm at different sintering temperatures (1400, 1500, and 1600 °C), constant load of 40 MPa, heating rate 100 °C/min, and holding time 10 min. After sintering, the composites were allowed to cool naturally to room temperature. The density of the sintered disk-shaped composites was determined using the geometrical method. The theoretical densities were calculated according to the rule of mixtures, in which densities of 3.99 g/cm³ and 2.10 g/cm³ were assumed for the alumina and MWCNTs, respectively [8]. The relative density ρ is the ratio of the measured density to the theoretical density. Measurements of the microhardness H_V were performed with a PMT-3M (LOMO) microhardness tester under ambient

conditions. The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composites were indented using a Vickers diamond pyramid with a load of 4.9 N applied on the surface for 15 s. At least 10 measurements were carried out for each sample. The diagonal lengths of the indents were measured using the attached microscope, converted to Vickers hardness number (HV) and further converted to GPa. A Vickers hardness tester TP-3R-1 was used for fracture toughness measurements using a load of 49 N. The fracture toughness values K_{IC} were calculated using the Anstis method [9]:

$$K_{\text{IC}} = 0.016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right),$$

where E is the Young's modulus, H_V is the microhardness, c the radial crack length generated by Vickers's indentation and P the load at failure.

3. Results and discussion

Figure 1a shows morphology of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ raw powder. The alumina particles are irregular in shape with size ranging from 100 nm to 9 μm . Aggregation of alumina particles is not observable.

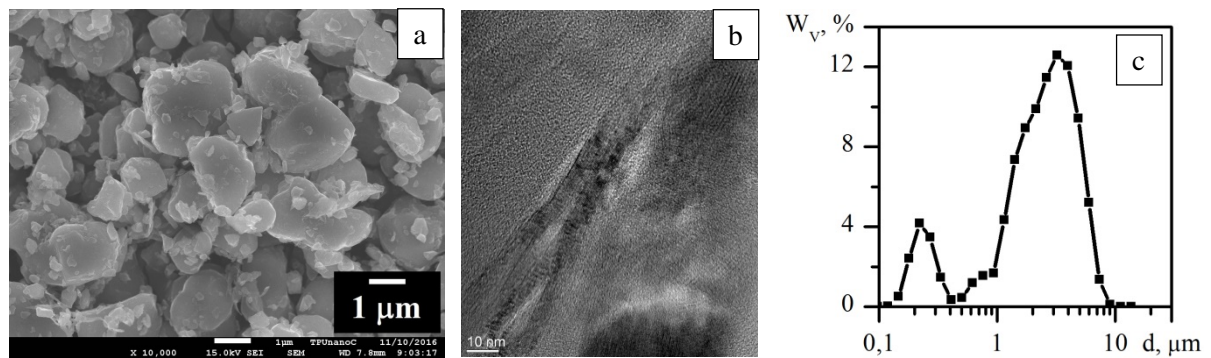


Figure 1. (a) SEM image showing morphology of composite powder, (b) TEM image showing morphology of MWCNT and (c) particle size distribution of composite powder.

Figure 1c shows the particle size distribution of composite powder. The average particle size of powder is approximately 1.7 μm . TEM images shown in Figure 1b display the morphology and surface features of the CNTs used in this

research. The surface of the CNTs is not smooth, and hollow core and numerous graphitic layers of the CNTs are clearly visible, although the layers are not concentric and some compartments exist.

Let us now examine the three SEM micrographs of the sintered products obtained by SPS. First of all, it is seen that all of the samples, consist of 1-2 μm sized grains (Figure 2a, b, c) and there is no evidence of CNTs damage during sintering. Employing the SPS sintering, the densification of samples can be realized in short time without a considerable grain growth process. The CNTs are located mainly in the inter-granular places and in some cases incorporated into grains. As can be seen (Figure 2c), CNTs were distributed inside the alumina grains and strongly bonded with the alumina matrix.

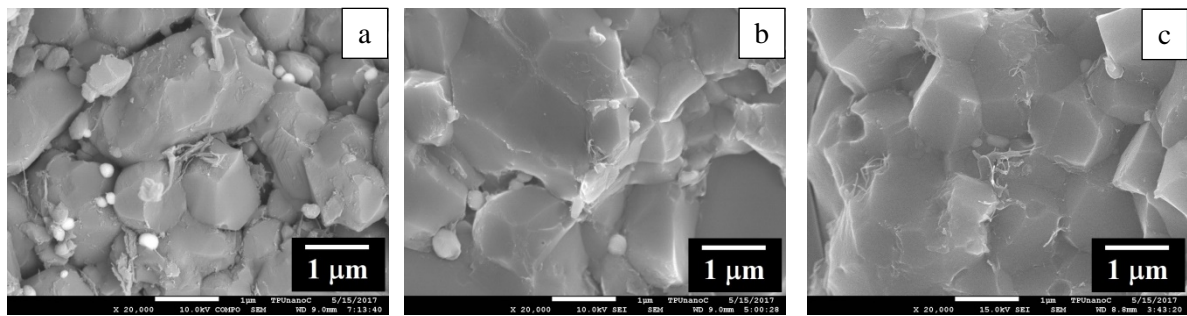


Figure 2. SEM images of the fractured surface of composites sintered at temperatures: (a) – 1400; (b) – 1500; (c) – 1600 °C.

As the sintering temperature rises from 1400 to 1600 °C, the density of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composite increases (Table 1). It is evident that the temperature increase intensifies the processes of diffusion in solid and plastic deformation with attainment of creep threshold stress, and, therefore, of the material yield [10]. In this case, the whole free volume in solid is filled with the material, pore disappear, and a compressed (monolith) compound is formed (Figure 2c).

Table 1. Properties of Al₂O₃/CNT composites.

<i>T</i> , °C	ρ , %	<i>H_v</i> , GPa
1400	89.80	14.69
1500	97.84	17.52
1600	98.60	23.26

Microhardness of composite Al₂O₃/CNT is 14.69 GPa after sintering at 1400 °C. With increasing the sintering temperature to 1500 and 1600 °C, microhardness values increase by 19 % and 58 % respectively (Table 1). For comparison, in [11-13] composites Al₂O₃ containing 3, 2.4 and 0.9 vol.% of MWCNTs fabricated by SPS had microhardness values of 18.40, 18.50 and 17.00 GPa, respectively. The composite Al₂O₃ with 2.5 vol.% of MWCNT obtained by hot pressing [14] and Al₂O₃ composite with 0.1 wt.% of MWCNT were densified by pressureless sintering [15] had microhardness values of 18.00 and 16.66 GPa, respectively. It is also worth noting that at a load of 4.9 N, no cracks appeared on the sample surfaces, which indicates an exceptionally high fracture toughness of the samples.

More detailed views about the characteristics of microstructure of composites are shown in Figure 3a, b. MWCNT tend to assemble in bundle of nanotubes as can be seen in Figure 3a which consist of several tubes and aligned along their length in van der Waals bonding with one another. CNT bundle (*d* ~ 180 nm) is embedded into the matrix and this bundle is divided into three little bundles (Figure 3a, *d* ~ 20-35 nm). MWCNTs, which seem to have been entrapped in the matrix grains during SPS, are cut near the grain surface (Figure 3b). As shown in Figure 3b, observed the formation of strong interface between CNTs and matrix. Also shown clear evidence of pulled-out CNTs, which indicates that the CNTs bear significant stress by sharing a portion of the load and, at the same time, toughen the matrix by a bridging effect.

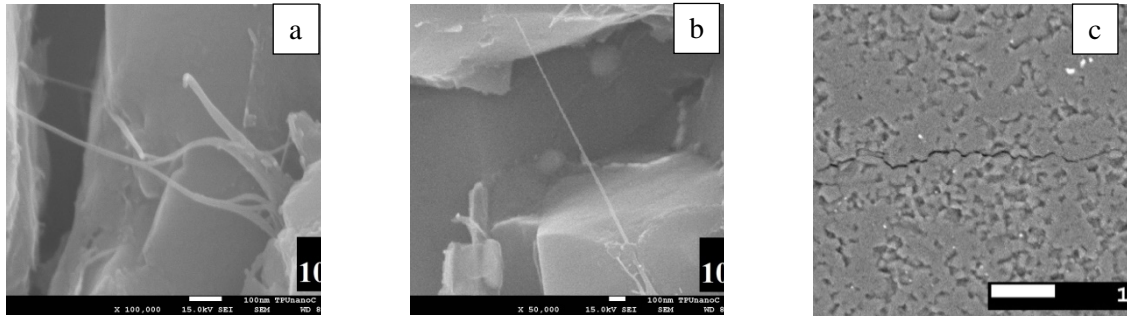


Figure 3. (a, b) SEM images of the fractured surface and (c) SEM images of crack on the surface of composite by indentation.

The fracture toughness of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composite after sintering at 1600°C is measured to be $4.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, which is high enough due to crack deflection, crack bridging and pull-out mechanism [16, 17]. The improvement in fracture toughness is also attributed to minimization of CNTs damage during sintering [18]. The crack is characterized by a small number of deviations at large angles and therefore, a very tortuous path occurs explaining the high efficiency of the deflection mechanism and therefore, an increase in fracture toughness (Figure 3c). MWCNT pull-outs were also detected on the fracture surface suggesting a strong bonding between CNT and Al_2O_3 matrix and significant load transfer from the matrix to carbon nanotubes during loading. In intergranular fracture the crack propagates along the grain boundary thus consumes more fracture energy, which is favorable for the increment of fracture toughness. However, our results shows that the toughness of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composite sintered at 1600°C is $4.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, which is 105 and 83 % increase in toughness over pure alumina with the same-as grain size (1.66 and $2 \mu\text{m}$) 2.41 and $2.70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectively [19, 20].

The SPS method has been useful to give high mechanical properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composites. The SPS technique is a pressure-assisted fast sintering method based on high-temperature plasma momentarily generated in the gaps between powder materials by electrical discharge during on-off direct current pulsing. It has been suggested that the direct current pulse could generate several

effects such as spark plasma, spark impact, Joule heating, and an electrical field diffusion [21]. Through these effects, the formation of a comparatively stronger bond between MWCNTs is expected for the SPS samples.

4. Conclusions

The investigated composites produced by SPS of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composite powder presented strongly bonded CNTs with the alumina matrix. Microstructure investigation of the samples showed that structure of the composite sintered at 1600 °C is comprised of densely sintered grains of alumina surrounded by carbon nanotubes and some CNTs embedded into the alumina grains. The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ composites thus fabricated showed effectively enhanced hardness and toughness compared to monolithic materials, which is based on the mechanisms CNT pull-out, CNT bridging and crack deflection. Multi-wall carbon nanotubes are attractive materials for reinforcement (strength and toughness) of ceramics and strong bonding of CNTs with matrix play an important role for reinforcement.

Acknowledgements

The authors thank M S Petyukevich of Department of nanomaterials and nanotechnologies, National Research Tomsk Polytechnic University, for the SEM analysis.

References

- [1] Thostenson E T, Ren Z and Chou T W 2001 Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review *Composites Science and Technology* 61 1899–1912
- [2] Cho J, Boccaccini A and Shaffer M 2009 Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes *Journal of Materials Science* 44 1934–1951
- [3] Ahmad I, Cao H, Chen H, Zhao H, Kennedy A and Zhu Y Q 2010 Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite *Journal of the European Ceramic Society* 30 865–873

- [4] Mukhopadhyay A and Basu B 2007 Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review *International Materials Reviews* 52 257–288
- [5] Zhang H L, Li J F, Yao K F and Chen L D 2005 Spark plasma sintering and thermal conductivity of carbon nanotube bulk materials *Journal of Applied Physics* 97 114310
- [6] Zhan G D, Kuntz J D, Wan J and Mukherjee A K 2003 Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites *Nature Materials* 2 38–42
- [7] Peigney A, Garcia F L, Estournès C, Weibel A and Laurent C 2010 Toughening and hardening in double-walled carbon nanotube/nanostructured magnesia composites *Carbon* 48 1952–1960
- [8] Yamamoto G, Shirasu K, Nozaka Y, Wang W and Hashida T 2014 Microstructure-property relationships in pressureless-sintered carbon nanotube/alumina composites *Materials Science and Engineering: A* 617 179–186
- [9] Anstis G R, Chantikul P, Lawn B N and Marshall D B 1981 A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements *Journal of the American Ceramic Society* 64 533–538
- [10] Mehrer H 2007 *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes* (Berlin: Springer) p 654
- [11] Kasperski A, Weibel A, Estournès C, Laurent C and Peigney A 2014 Multi-walled carbon nanotube- Al_2O_3 composites: Covalent or non-covalent functionalization for mechanical reinforcement *Scripta Materialia* 75 46–49
- [12] Sikder P, Sarkar S, Biswas K G, Das S, Basu S and Das P K 2016 Improved densification and mechanical properties of spark plasma sintered carbon nanotube reinforced alumina ceramics *Materials Chemistry and Physics* 170 99–107.
- [13] Yamamoto G, Shirasu K, Hashida T, Takagi T, Suk J W, An J, Piner R D and

- Ruoff R S 2011 Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites *Carbon* 49 3709–3716
- [14] Hanzel O, Sedlacek J, Sajgalik P 2014 New approach for distribution of carbon nanotubes in alumina matrix *Journal of the European Ceramic Society* 34 1845–1851
- [15] Aguilar-Elguézabal A and Bocanegra-Bernal M H 2014 Fracture behaviour of α -Al₂O₃ ceramics reinforced with a mixture of single-wall and multi-wall carbon nanotubes *Composites Part B: Engineering* 60 463–470
- [16] Zhang S C, Fahrenholtz W G, Hilmas G E and Yadlowsky E J 2010 Pressureless sintering of carbon nanotube-Al₂O₃ composites *Journal of the European Ceramic Society* 30 1373–1380
- [17] Zhang T, Kumari L, Du ., Li W, Wang Q, Balani K and Agarwal A 2009 Mechanical properties of carbon nanotube-alumina nanocomposites synthesized by chemical vapor deposition and spark plasma sintering *Composites Part A* 40 86–93
- [18] Zhan G D and Mukherjee A K 2004 Carbon nanotube reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical, and thermal properties *International Journal of Applied Ceramic Technology* 1 161–171
- [19] Maensiri S, Laokul P, Klinkaewnarong J and Amornkitbamrung V 2007 Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposites: Fabrication and mechanical properties *Materials Science and Engineering: A* 477 44–50
- [20] Fedosova N A, Faikov P P, Popova N A, Kol'tsova É M and Zharikov E V 2015 Ceramic composite material obtained by spark plasma sintering technology with carbon nanotubes *Glass and Ceramics* 72 13–16
- [21] Omori M 2000 Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) *Materials Science and Engineering: A* 287 183–188